UNIWERSYTET MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
WYDZIAŁ CHEMII

Rozprawa doktorska

WPŁYW WYBRANYCH PARAMETRÓW SYNTEZY NA WŁAŚCIWOŚCI UKŁADÓW TYPU POROWATY POLIMER - ŻEL KRZEMIONKOWY

The effect of selected synthesis parameters on properties of porous polymer-silica gel systems

PATRYCJA ANNA KRASUCKA

Praca doktorska
wykonana w Zakładzie Adsorpcji
Wydziału Chemii UMCS

Promotor: **Prof. dr hab. Jacek Goworek**

Promotor pomocniczy: **dr Agnieszka Kierys**

Lublin 2018

Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi ***prof. dr hab. Jackowi Goworkowi*** *oraz Promotorowi pomocniczemu* ***dr Agnieszce Kierys*** *za życzliwość, wskazanie kierunku badań, motywację i wszechstronną pomoc udzieloną mi podczas powstawania tej pracy.*

Dziękuję również ***dr hab. Radosławowi Zaleskiemu, dr Andrzejowi Sienkiewiczowi, dr Wojciechowi Stefaniakowi*** *oraz* ***pracownikom Wydziału Chemii i Laboratorium Analitycznego UMCS*** *za wszelką okazaną pomoc w pracach badawczych oraz wsparcie merytoryczne.*

Mężowi i rodzinie *dziękuję za pomoc, cierpliwość, motywację i nieustającą wiarę we mnie.*

Spis treści

WSTĘP

Synteza nowych materiałów o dobrze zdefiniowanej strukturze i właściwościach dostosowanych do konkretnych zastosowań jest wielkim wyzwaniem. Z uwagi na rosnące zapotrzebowanie na tego typu materiały, prace w tym obszarze są niezwykle intensywne [1-3]. Spośród materiałów dostępnych współcześnie, olbrzymim zainteresowaniem cieszą się materiały mieszane/hybrydowe, a w szczególności kompozyty polimerowe z dodatkiem tlenków nieorganicznych, tj. Al_2O_3, TiO_2, ZnO, SiO_2 [4-7]. Osobną grupę kompozytów stanowią materiały polimerowe z dodatkiem glinowych minerałów glebowych takich, jak: montmorylonit, kaolinit, bentonit oraz illit [8, 9]. Nowe materiały charakteryzują się często unikalnymi właściwościami łączącymi częściowo cechy obydwu komponentów. Składnik polimerowy wykazuje zwykle wysoką elastyczność i plastyczność, łatwość formowania i przetwarzania oraz w większości przypadków hydrofobowość. Podczas, gdy tlenki nieorganiczne cechuje sztywność, odporność termiczna i hydrofilowość [4], połączenie dwóch skrajnie różniących się materiałów daje w efekcie nowy produkt o odmiennych właściwościach. Charakter nowego materiału zazwyczaj nie jest sumą cech czystych składników, ale stanowi ich pewną wypadkową. Najlepiej to zaobserwować na przykładzie porowatości materiałów, która w kompozycie bardzo często daje nową jakość [10]. Zaletą materiałów polimerowych jest ich duża różnorodność pod względem chemicznym, jak i morfologicznym. Dodatkowo są one łatwo dostępne, powszechnie używane i produkowane na szeroką skalę. Spośród tak szerokiej grupy materiałów szczególnie interesujące wydają się być porowate żywice polimerowe. Materiały te są nie tylko komercyjnie dostępne, ale dzięki unikatowej budowie, strukturze i morfologii ziaren, wykazują bardzo dobre właściwości adsorpcyjne. Stąd, mogą stanowić odpowiednie matryce do osadzania fazy nieorganicznej w preparatyce kompozytów typu polimer-tlenek nieorganiczny. Spośród wymienionych powyżej dodatków nieorganicznych krzemionka (SiO_2) jest jednym z lepiej przebadanych tlenków o szerokim spektrum aplikacji.

Termin krzemionka stosowany w tekście pracy poniżej oznacza amorficzny żel krzemionkowy otrzymywany metodą zol-żel. Znanych jest wiele różnych metod syntezy żelu krzemionkowego. W zależności od zastosowanej metody otrzymane

materiały charakteryzują się zróżnicowaną morfologią, porowatością, stopniem hydrofilowości powierzchni, itd. Synteza krzemionki jest łatwa do przeprowadzenia i tania. Dodatkowo można ją w prosty sposób modyfikować, np. poprzez wiązanie na powierzchni różnych grup funkcyjnych, tzw. „grafting". Jest to możliwe dzięki obecności w materiale krzemionkowym reaktywnych grup silanolowych [11]. Istnieją liczne doniesienia literaturowe wskazujące na to, że dodatek nawet niewielkich ilości (sięgających zaledwie kilku procent) krzemionki krystalicznej lub amorficznej (w tym nanocząstek) do materiałów polimerowych, powoduje znaczny wzrost odporności termicznej i mechanicznej [12, 13], poprawia właściwości optyczne i elektryczne [14] oraz redukuje kurczliwość powstałego kompozytu w porównaniu do polimeru niemodyfikowanego [15, 16]. W zależności od składu oraz formy morfologicznej kompozyty polimerowo-krzemionkowe znajdują zastosowanie jako: materiały ognioodporne, komponenty urządzeń optycznych i elektrycznych, sensory, powłoki antykorozyjne, adsorbenty gazów, metali i różnych cząsteczek organicznych, nośniki katalizatorów oraz membrany w procesach dyfuzyjnych [4]. Dodatkowo mogą być użyte jako biomateriały stosowane w medycynie, np. jako sztuczne tkanki i w farmacji, np. jako nośniki leków i białek [17-19]. Jednakże, w celu uzyskania produktu, który wykazywałby odpowiednie cechy użytkowe istotne jest, by wprowadzona w polimer krzemionka była w maksymalnym stopniu rozproszona i miała postać nanocząstek [16]. Homogeniczne zmieszanie składników w kompozycie jest dużym wyzwaniem preparatywnym. Istnieje wiele metod otrzymywania krzemionki takich, jak np.: ekstrakcyjna z materiału roślinnego lub zwierzęcego, termiczna (pirogeniczna krzemionka) z lotnych związków krzemu i mokra (krzemionka strąceniowa i żel krzemionkowy) z hydrolizujących prekursorów krzemionkowych. Najczęściej wykorzystywaną i opisaną w produkcji nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych jest metoda zol-żel, w której źródło krzemionki stanowią prekursory krzemionkowe (np. alkoksysilany) lub sole kwasu krzemowego. Utworzone w wyniku reakcji zol-żel sferyczne cząstki krzemionki cechują niewielkie rozmiary (zakres nano i mikro), wysoka homogeniczność, wysoka porowatość i duży stopień rozproszenia w ośrodku, w którym reakcja jest prowadzona [20]. Mając na uwadze zastosowanie kompozytów w medycynie, należy wspomnieć, że krzemionka uzyskana metodą zol-żel jest nietoksyczna i biokompatybilna w stosunku do

ludzkich tkanek [21]. Dodatkowo, możliwa jest kontrola wielkości ziaren i właściwości utworzonego materiału poprzez dobór warunków syntezy, tj. reagentów, temperatury, użytego katalizatora itp. Dzięki różnorodności chemicznej stosowanych prekursorów krzemionkowych, np. takich, w których są obecne niehydrolizujące grupy funkcyjne, możliwe jest regulowanie hydrofobowości powierzchni żelu krzemionkowego w celu lepszego oddziaływania z cząsteczkami polimerowym lub funkcjonalizacja finalnego produktu hybrydowego [4, 22]. Tak więc, modyfikacja nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych jest możliwa do przeprowadzenia na drodze chemicznej w szerokim zakresie.

Liczne zastosowania oraz możliwości syntezy i modyfikacji kompozytów polimerowo-krzemionkowych skłaniają do zajęcia się tego typu materiałami. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem, modyfikacją i charakterystyką kompozytów polimerowo-krzemionkowych, uzyskanych na bazie porowatego polimeru i żelu krzemionkowego otrzymanego w wyniku reakcji zol-żel prekursora krzemionkowego w porach i sieci polimeru. Prekursor krzemionkowy wprowadzany był w materiał polimerowy *metodą pęcznienia*. Przedstawiono również badania nad materiałami krzemionkowymi powstałymi w wyniku kalcynacji uzyskanych kompozytów. Dodatkowo, przeprowadzono eksperymenty pod kątem potencjalnych zastosowań uzyskanych materiałów jako nośników leków o modyfikowanym uwalnianiu. Prezentacja badań własnych poprzedzona została wprowadzeniem teoretycznym stanowiącym część literaturową niniejszej pracy.

CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. MATERIAŁY POLIMEROWE

Przystępując do omówienia materiałów kompozytowych typu polimer-żel krzemionkowy, uzasadnione jest zrobienie „kroku wstecz" by w pierwszej kolejności scharakteryzować wyjściowe komponenty, tj. materiały polimerowe oraz krzemionkowe. Pozwoli to na zaprezentowanie ich wad i zalet oraz uzasadni celowość ich ewentualnej modyfikacji i łączenia w materiałach hybrydowych.

Niniejszy rozdział zawiera podstawowe informacje dotyczące materiałów polimerowych, ich podziału, metod otrzymywania, właściwości i zastosowania.

1.1. Definicja i podział

Polimery (*gr. poli*-wiele *i meros*-części) to wielkocząsteczkowe związki, które powstają w wyniku połączenia makrocząsteczek zbudowanych z powtarzających się merów o niskim ciężarze cząsteczkowym. Terminem polimery określa się zarówno związki nieorganiczne np. polikrzemiany i polifosforany, jak i znacznie liczniejsze związki organiczne. Z uwagi na to, że polimery to niezwykle obszerna grupa związków to w literaturze tematu można spotkać wiele różnych kryteriów ich podziału [23-25]. Jednak podstawowego podziału polimerów dokonuje się najczęściej ze względu na ich pochodzenie. W tym kontekście wyróżniamy: polimery naturalnie występujące w przyrodzie, np. polisacharydy, białka, kwasy nukleinowe, polimery naturalne modyfikowane chemicznie jak octan celulozy oraz polimery syntetyczne, wytworzone przez człowieka z prostych monomerów. Grupa polimerów syntetycznych jest bardzo obszerna i obejmuje wiele typów związków różniących się pod względem budowy, składu i właściwości fizykochemicznych [24]. Kryterium podziału polimerów może być też budowa łańcucha. Wyróżnić tutaj można polimery liniowe, rozgałęzione oraz usieciowane [26]. Przyjmując za kryterium podziału właściwości reologiczne polimery dzielimy na elastomery, odkształcające się w temperaturze pokojowej i plastomery niewykazujące znaczących odkształceń w temperaturze pokojowej. Wśród tych ostatnich wyróżniamy jeszcze termoplasty, które pod wpływem temperatury ulegają odwracalnym przemianom fizycznym oraz termo- i chemoutwardzalne

duroplasty [24]. Ponadto polimery w połączeniu z substancjami pomocniczymi tworzą olbrzymią grupę materiałów określanych jako tworzywa sztuczne. Wspomniane substancje pomocnicze dodawane są w konkretnych celach użytkowych i mogą to być plastyfikatory, pigmenty, stabilizatory, napełniacze, itp. [27].

1.2. Otrzymywanie polimerów

Wśród metod otrzymywania polimerów wyróżniamy trzy podstawowe rodzaje polireakcji: polimeryzację, polikondensację i poliaddycję [24, 25]. Sposób syntezy jest istotny z punktu widzenia właściwości produktu finalnego, jak i organizacji łańcuchów polimerowych, np. w formie liniowej lub usieciowanej.

- *Reakcja polimeryzacji łańcuchowej* – jest reakcją polegającą na łączeniu się cząsteczek, co najmniej dwufunkcyjnego monomeru bez wydzielania produktu ubocznego. W jej przebiegu wyróżnia się trzy podstawowe etapy: inicjacji, propagacji i terminacji. W zależności od rodzaju inicjatora reakcji polimeryzacji wyróżniamy: polimeryzację rodnikową, jonową (kationową i anionową) oraz koordynacyjną. W wyniku reakcji polimeryzacji otrzymywane są m.in. polietylen, polistyren, poli(chlorek winylu).
- *Reakcja polikondensacji* – polega na łączeniu się cząsteczek zawierających grupy funkcyjne z jednoczesnym wydzieleniem małocząsteczkowego produktu ubocznego. Jest to reakcja stopniowa i odwracalna na każdym etapie. Możemy wyróżnić dwa typy tej rekcji, tzw.: homopolikondensację, gdy reakcji ulega substrat zawierający dwie różne grupy funkcyjne zdolne do reakcji ze sobą i heteropolikondensację, gdy w reakcji biorą udział dwa substraty posiadające po jednej grupie funkcyjnej. W reakcji polikondensacji otrzymywane są różnego rodzaju poliestry, poliamidy, poliwęglany i żywice fenolowo-formaldehydowe i inne.
- *Reakcja poliaddycji* – polega na łączeniu dwóch monomerów poprzez przeniesienie i przyłączenie atomu, bez wydzielenia produktu ubocznego. Biorą w niej udział dwa rodzaje substratów, z których jeden zawiera zdolny do przeniesienia atom np. wodór, a drugi posiada grupę zdolną do przyłączenia

tego atomu. Jest to reakcja stopniowa i nieodwracalna. W wyniku poliaddycji otrzymywane są, np. polimoczniki i poliuretany.

W celu uzyskania materiałów o ściśle określonych, pożądanych w danych warunkach właściwościach, wykorzystuje się proces kopolimeryzacji, w której polimeryzują, co najmniej dwa różne monomery lub kopolikondensacji, w której reagują dwa różne reagenty o podobnej budowie. Dodatkowo polimery mogą być poddawane różnorodnym procesom modyfikacji, do których należą: przyłączanie grup funkcyjnych do cząsteczek polimeru, transformacje grup funkcyjnych w makrocząsteczkach, cyklizacje wewnątrzcząsteczkowe, reakcje utleniania i redukcji, sieciowanie, szczepienie i degradacja. Ze względu na różnorodność zastosowań materiałów polimerowych, niezwykle ważna staje się ich forma morfologiczna, wielkość cząstek i ich kształt. W zależności od potrzeb stosuje się wiele sposobów polimeryzacji wyróżniając: metodę blokową, w roztworze, suspensyjną, emulsyjną, w stanie ciekłym i gazowym [27, 28].

Wymienione powyżej metody są znane i powszechnie stosowane od wielu lat. Stanowią istotę procesów ukierunkowanych na otrzymywanie makrocząsteczek polimerowych.

1.3. Polimery porowate

Budowa chemiczna, postać i formy morfologiczne to istotne cechy jeśli chodzi o zastosowanie materiałów polimerowych. Jednak w przypadku ich wykorzystania w procesach sorpcyjnych np. jako wypełnienia w kolumnach chromatograficznych, ważne są przede wszystkim: struktura wewnętrzna, porowatość i wielkość ziarna. Żywice polimerowe można podzielić na porowate i nieporowate.

Pierwszy polimer porowaty w postaci dobrze zdefiniowanych cząstek został otrzymany metodą polimeryzacji suspensyjnej pod koniec lat 50-tych ubiegłego wieku [29]. Do syntezy użyto mieszaniny monomerów styrenu i diwinylobenzenu oraz dodatku rozpuszczalnika (tzw. porogenu) pełniącego funkcję porotwórczą. W odpowiednio dobranym porogenie rozpuszczają się tylko czyste monomery, a nie kopolimer, co powoduje separację faz w trakcie procesu sieciowania. Finalnie w wyniku polimeryzacji, po odparowaniu rozpuszczalnika z wnętrza sieci polimerowej, otrzymywane są usieciowane ziarna polimerowe o strukturze

porowatej. Tak uzyskane materiały polimerowe posiadają unikalne i niespotykane dotąd (w grupie nieporowatych żywic polimerowych) właściwości. Morfologicznie mają postać ziaren o średnicy 0,1-1,5 mm, które w stanie suchym zbudowane są z ciągłej fazy usieciowanego polimeru o dobrze rozwiniętej strukturze porów [30]. Żywice tego typu mogą zawierać pory o różnej wielkości (mikro, mezo, makro) i osiągają wysokie wartości powierzchni właściwej - nawet 1000 m^2/g [31]. Szeroki rozkład wielkości porów związany jest z nietypową klasterową budową ziaren polimeru. Wykazano, że są one zbudowane z trzech rodzajów aglomeratów (jednostek), pomiędzy którymi występują pory o różnej wielkości. Najmniejszą jednostkę tworzą nieporowate nuklee o wielkości 10 nm, pomiędzy którymi tworzone są mikropory o średnicy do 2 nm. Kolejnymi formami strukturalnymi tworzącymi się podczas aglomeracji nuklei osiągającymi średnicę ok. 100 nm, są mikrosfery. Przestrzenie utworzone pomiędzy nimi stanowią mezopory. Ostatnią jednostkę tworzą skupiska mikrosfer w postaci nieregularnych cząstek o wielkości 250-1000 nm, pomiędzy którymi występują mezo- i makropory [30]. Ponadto polimery porowate cechują się dużą trwałością, zwykle są nierozpuszczalne w większości rozpuszczalników i są odporne na czynniki chemiczne i fizyczne. Dzięki tym wszystkim cechom znajdują one zastosowanie jako sorbenty i nośniki w wielu procesach wykorzystujących techniki separacyjne, np. w chromatografii, katalizie, adsorpcji zanieczyszczeń itp. [32, 33]. Należy mieć jednak na uwadze, że polimery porowate otrzymywane w wyniku prostej polimeryzacji suspensyjnej, nie są wolne od wad, cechuje je m.in. dość nieregularny kształt ziaren o dużej niehomogeniczności wymiaru, szeroki rozkład wielkości porów. Z tego względu, aby uzyskać materiały o pożądanych cechach, na przestrzeni ostatnich dekad stosowano różnorodne modyfikacje polimeryzacji suspensyjnej polimerów porowatych. W tym celu operowano składem mieszaniny reakcyjnej poprzez dobór porogenu, czynnika sieciującego, monomeru, aż po zmianę warunków reakcji (czasu starzenia, szybkości mieszania, rodzaju reaktora). Jak również modyfikowano znane lub opracowywano nowe metody służące otrzymywaniu materiałów porowatych, m.in. stosowano polimeryzację strąceniową i dyspersyjną, ziarnową polimeryzację suspensyjną, emulsyfikację membranową/mikrokanałową czy techniki oparte o mikrofluidykę [32]. W zależności od stosowanej techniki, składu mieszaniny reakcyjnej i parametrów syntezy, otrzymywane materiały porowate wykazują różne właściwości

fizykochemiczne i użytkowe. Dzięki temu znajdują coraz więcej potencjalnych zastosowań, np. jako żywice jonowymienne czy nośniki energii lub leków.

1.4. Zastosowanie polimerów

W poprzednim rozdziale wspomniano już o szerokim wykorzystaniu polimerów porowatych w procesach separacyjnych. Jednakże, temat dotyczący zastosowania polimerów i tworzyw z ich udziałem jest bardzo obszerny, zważywszy na fakt, iż obecnie nie ma dziedziny życia i nauki, w której nie wykorzystywano by tego typu materiałów. Wymienić tu można choćby: materiały budowlane (silikony, poliuretany), kleje, farby, opakowania, tkaniny, opony i artykuły przemysłu motoryzacyjnego, produkty AGD, izolatory w elektronice, wyroby medyczne i farmaceutyczne oraz wiele innych produktów codziennego użytku [24, 34]. Przy tak szerokim wykorzystaniu materiałów polimerowych rosną wymagania, co do ich cech użytkowych. Nierzadko pożądana jest wysoka odporność chemiczna i termiczna, zwłaszcza w przypadku biodegradowalnych biopolimerów jak polilaktyd, gdyż, często wykazują one ograniczoną wytrzymałość na wysoką temperaturę [35]. Z tego względu polimery poddaje się różnym modyfikacjom, poprzez dobór reagentów syntezy czy zmianę warunków prowadzenia reakcji [36]. Stwierdzono m.in., że polimery o strukturze „drabiniastej" lub aromatyczne polimery z grupami funkcyjnymi (np. eterowymi) wykazują zwiększoną odporność termiczną [37]. Z drugiej strony, zwiększenie odporności termicznej można uzyskać poprzez tworzenie materiałów kompozytowych z dodatkami nieorganicznym np. krzemionką czy montmorylonitem [4, 38, 39]. W budownictwie wymaga się od materiałów dużej sztywności i wytrzymałości mechanicznej. Szacuje się, że materiały polimerowe są o rząd wielkości mniej wytrzymałe i o dwa rzędy mniej sztywne niż stal [34]. Aby polepszyć właściwości mechaniczne tworzy się materiały kompozytowe złożone z polimeru i składnika metalicznego lub tlenków nieorganicznych. Ze względu na troskę o środowisko naturalne i ochronę przyrody, kolejnym wyzwaniem jest uzyskanie polimerów ulegających szybkiej degradacji i biodegradacji. W tym celu stosuje się m.in. polilaktydy, dodatki skrobi [26]. Polimery wykorzystywane są także w adsorpcji zanieczyszczeń ze środowiska, np. z wód, wówczas wymagane są duże pojemności sorpcyjne, którymi charakteryzują się tzw. superadsorbenty. Niekiedy dodatkową wymaganą cechą polimerów jest zdolność do przewodzenia prądu, taki

efekt osiągnięto np. w polianilinie. W przypadku zastosowań medycznych, np. protez stomatologicznych i naczyń krwionośnych, soczewek, nici chirurgicznych, cewników itp. oraz farmaceutycznych formulacji leków, od polimeru wymagana jest biokompatybilność z tkankami ludzkimi. Warunek ten spełniają biopolimery takie, jak: chitozan lub poli(metakrylanu metylu), jak również biokompatybilne polimery jak poli(dimetylosiloksan). Szczególnie ciekawym kierunkiem użycia polimerów jest ich stosowanie w systemach do kontrolowanego uwalniania leków (z ang. *Drug Delivery Systems*, DDS). Ideą tych systemów jest uwalnianie leków w organizmie ludzkim w ściśle określony i kontrolowany sposób, np. z opóźnieniem, pulsacyjnie, o przedłużonym uwalnianiu [40, 41]. Poza tym wyróżnia się także bardziej skomplikowane systemy wrażliwe na działanie pH, temperatury, pola magnetycznego [42]. Drogi podania DDS, także mogą być różne poza „tradycyjną" pokarmową, wyróżniamy systemy: podskórne, dojelitowe, dooczne oraz implantacyjne. Jednak to droga pokarmowa jest nadal tą najpopularniejszą [43]. W systemach tego typu, uwalnianie leku jest uwarunkowane przede wszystkim cechami matrycy/otoczki, w której umieszczony jest lek. Substancja lecznicza może być uwalniania na skutek dyfuzji leku z porów matrycy zależnej od porowatości nośnika i oddziaływań między nim a lekiem, erozji matrycy lub jej pęcznienia. Dodatkowo uwalnianie można modelować wielkością formulacji ziaren. Popularne obecnie w systemach o przedłużonym uwalnianiu są formy nanocząstek i mikrocząstek lub użycie liposomów [42]. Tak więc, zakres modyfikacji DDS jest bardzo szeroki.

1.5. Zjawisko pęcznienia

Zgodnie z definicją IUPAC (z ang. *International Union of Pure and Applied Chemistry*), pęcznienie to wzrost objętości materii w wyniku wchłaniania ciekłego lub gazowego ośrodka dyspersyjnego (rozpuszczalnika) [44]. W związku z powyższym, o pęcznieniu możemy mówić w przypadku gleb, cząstek koloidów, nasion w początkowej fazie kiełkowania, a także związków wielkocząsteczkowych syntetycznych i pochodzenia naturalnego. Zjawisko to obserwujemy, gdy po zetknięciu polimeru z potencjalnym rozpuszczalnikiem rozpoczyna się proces dyfuzji cząsteczek rozpuszczalnika do wnętrza substancji pęczniejącej. W wyniku przemieszczenia się cząsteczek rozpuszczalnika do wnętrza polimeru i solwatowania

przez nie makrocząsteczek polimeru dochodzi do ich rozluźniania. Sytuacja taka ma miejsce tylko wówczas, gdy oddziaływania pomiędzy cząsteczkami użytego rozpuszczalnika i makrocząsteczkami polimeru są porównywalne z oddziaływaniami pomiędzy makrocząsteczkami polimeru [23].

Pęcznienie może zachodzić w sposób ograniczony. Wówczas dochodzi do pochłonięcia określonej ilości rozpuszczalnika przez polimer i powstaje żel. Pęcznienie nieograniczone prowadzi zaś ostatecznie do rozpuszczenia polimeru i powstaje wówczas roztwór właściwy. Wszystkie polimery usieciowane, a także niektóre polimery liniowe pęcznieją w sposób ograniczony. Innym parametrem, który determinuje sposób pęcznienia polimeru jest orientacja budujących go makrocząsteczek. W związku z tym, wyróżniamy pęcznienie izotropowe, czyli zachodzące jednakowo we wszystkich kierunkach i anizotropowe, które uzależnione jest od kierunku (np. inna zdolność do pęcznienia wzdłuż osi włókien, a inne pęcznienie w kierunku poprzecznym).

Zdolność materiału do pęcznienia w danym medium można określić metodą objętościową lub grawimetryczną.

- *Metoda objętościowa* obejmuje dwie metody, pośrednią i bezpośrednią. Pośredni pomiar polega na rejestracji pod mikroskopem zmian wielkości średnicy bądź promienia ziarna pęczniejącego materiału. Następnie, w oparciu o zmierzone wartości promieni oblicza się zmiany objętości ziaren. Pomiar bezpośredni obejmuje rejestrację zmiany objętości złoża materiału umieszczonego w cylindrze miarowym. Eksperyment ten przeprowadza się poprzez dodanie wybranego roztworu (lub umieszczenie w jego parach) do znanej objętości złoża suchego polimeru (V_0) i odczytanie objętości złoża po spęcznieniu (V_1) w stanie równowagi [45]. Niedogodnością tej metody jest wpływ sposobu ułożenia cząstek złoża w cylindrze na odczyt objętości. Nawet w przypadku regularnych materiałów sferycznych mogą się one układać na różne sposoby, co w efekcie rzutuje na ostateczny wynik pomiaru.
- *Metoda grawimetryczna* polega na wyznaczeniu zmiany masy materiału w procesie pęcznienia. Wykonuje się ją poprzez dodanie wybranego roztworu (lub umieszczenie w jego parach) do zważonego uprzednio materiału pęczniejącego (m_0) i rejestrację masy próbki (bez nadmiaru roztworu) po jej całkowitym spęcznieniu (m_1) [46, 47]. Wadą tej metody jest konieczność

wyjęcia i osuszenia materiału z nadmiaru rozpuszczalnika przed zważeniem. Tym samym rośnie ryzyko odparowania, szczególnie łatwo lotnych rozpuszczalników tuż przed, jak i w trakcie ważenia, co może zniekształcić wynik pomiaru.

Liczbowo wielkość pęcznienia może być wyrażona poprzez:
stopień pęcznienia (SD%) obliczany z zależności (1) [48]:

$$SDv, m\% = \frac{V_1 - V_0}{V_0} * 100\% = \frac{m_1 - m_0}{m_0} * 100\% \tag{1}$$

oraz współczynnik pęcznienia (SR) obliczany z zależności (2) [49]:

$$SRv, m = \frac{V_1}{V_0} = \frac{m_1}{m_0} \tag{2}$$

Zjawisko pęcznienia jest przedmiotem badań od wielu lat, zwłaszcza, jeśli chodzi o polimery usieciowane, zdolne do tworzenia żeli. Mechanizmem pęcznienia polimerów usieciowanych, zajmowali się już w latach czterdziestych ubiegłego wieku P.J Flory oraz J. Rehner [50]. Według ich założeń stopień pęcznienia polimeru usieciowanego w danym rozpuszczalniku, jest wynikiem konkurencji trzech sił. Pierwsza z nich to swobodna energia mieszania, która odpowiada za wnikanie rozpuszczalnika do polimeru, w celu jego rozcieńczenia. Z drugiej strony w czasie wydłużania się łańcuchów sieci polimerowej podczas pęcznienia, powstaje elastyczna siła retrakcyjna (swobodna energia elastyczna) przeciwdziałająca tym odkształceniom, a trzecią składową stanowi siła odziaływania elektrostatycznego. Wzajemne zrównoważenie tych sił odpowiada osiągnięciu stabilnego stanu spęcznienia, które opisuje równanie Flory'ego-Rehnera [51] (3):

$$-[ln(1 - \nu_2) + \nu_2 + \chi_1 \nu_2^2] = V_1 n(\nu_2^{\frac{1}{3}} - \frac{\nu_2}{2}) \tag{3}$$

gdzie:

ν_2 - ułamek objętościowy polimeru spęczniałego (współczynnik pęcznienia $SR = \frac{1}{\nu_2}$),

V_1 - objętość molowa rozpuszczalnika,

n - gęstość usieciowania polimeru,

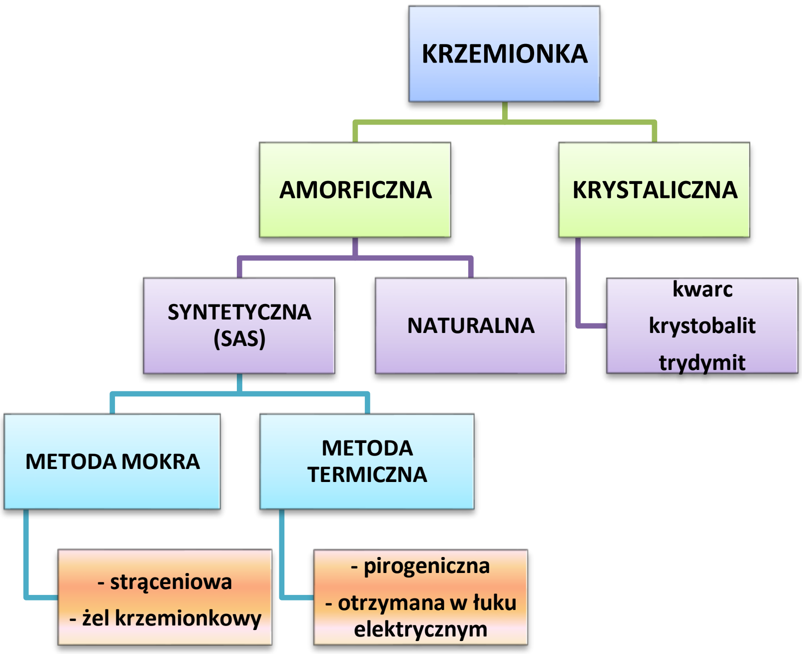
χ_1 - współczynnik oddziaływania polimer-rozpuszczalnik, tzw. współczynnik Flory'ego-Hugginsa.

Znając wartości parametru oddziaływania Flory'ego-Hugginsa χ, na podstawie prostych pomiarów pęcznienia można oszacować stopień usieciowania polimeru oraz masę cząsteczkową fragmentów pomiędzy węzłami sieci [52, 53].

Pęcznienie jest procesem łączącym transport masy z mechanicznymi deformacjami, zależnymi od oddziaływań pomiędzy siecią polimeru, a rozpuszczalnikiem [54]. Na przestrzeni wielu lat naukowcy stosowali różne podejścia do opisu kinetyki tego zjawiska. Tanaka i współpracownicy wyprowadzili liniowe równanie dyfuzji z uwzględnieniem współczynnika tarcia przy założeniu, że żel jest mieszaniną ciała stałego i cieczy [55]. Z kolei Scherer przyjął, że żel jest fazą ciągłą ze zmienną stanu w postaci stężenia rozpuszczalnika i również otrzymał liniową zależność opisującą proces pęcznienia [56]. Na szybkość procesu pęcznienia ma wpływ wiele czynników. Jednym z nich jest kształt geometryczny pęczniejącego materiału i tak dla przykładu różne parametry kinetyki pęcznienia poliakrylamidu w wodzie otrzymał Tanaka dla form sferycznej, cylindrycznej i dysku [57]. Drugim istotnym parametrem wpływającym na szybkość procesu pęcznienia jest porowatość materiału. W przypadku polimerów porowatych, większa powierzchnia fazy stałej jest eksponowana do rozpuszczalnika niż w przypadku formy nieporowatej, co znacząco przyspiesza proces pęcznienia. Rozmiar porów też jest bardzo istotny, gdyż materiały makroporowate pęcznieją szybciej niż mikroporowate [58]. Nie bez znaczenia jest grubość ścian porów, bowiem pory o cienkich ścianach pęcznieją szybciej i w sposób izotropowy, w przeciwieństwie do porów o grubszych ścianach, które pęcznieją wolniej i z reguły anizotropowo. Także stan skupienia rozpuszczalnika wpływa na kinetykę pęcznienia, w cieczy pęcznienie jest o wiele szybsze niż w fazie gazowej [59]. Na stopień pęcznienia wpływają przede wszystkim odziaływania pomiędzy siecią polimeru, a użytym rozpuszczalnikiem stąd też pęcznienie ma charakter specyficzny dla danego układu. Usieciowane polimery zawierające hydrofilowe grupy funkcyjne (np. –OH, –COOH, $–CONH_2$, $–SO_3H$) łatwo pęcznieją w wodzie tworząc hydrożele, natomiast w rozpuszczalnikach niepolarnych pęcznieją w małym stopniu [60]. Podobnie, polimery niepolarne słabo pęcznieją w rozpuszczalnikach polarnych zaś doskonale w niepolarnych.

2. MATERIAŁY KRZEMIONKOWE

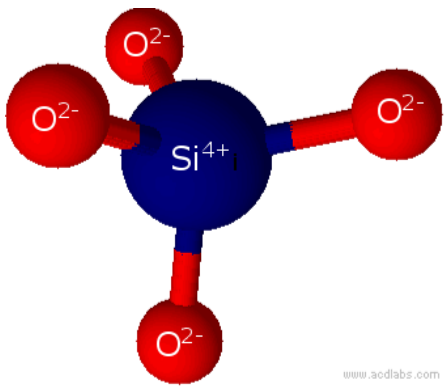
Jest oczywiste, że każdy z nas w trakcie swojego życia zetknął się z tlenkiem krzemu (IV). Krzemionka (SiO_2) jest powszechnie występującym na Ziemi tlenkiem nieorganicznym i szacuje się, że w połączeniu z innymi minerałami stanowi ona ok. 78% masy skorupy ziemskiej [61]. Ponadto, SiO_2 jest materiałem budulcowym organizmów zwierzęcych z klasy okrzemek [62, 63] oraz wchodzi w skład pewnych gatunków roślin np. skrzypu polnego [64, 65]. Ditlenek krzemu występuje także w organizmach ludzkich, m.in jako składnik budulcowy kości. Ze względu na pochodzenie możemy wyróżnić krzemionkę naturalną oraz syntetyczną, te z kolei mogą występować zarówno w formie krystalicznej, np. kwarc, krystobalit jak i amorficznej, np. opal, żel krzemionkowy (Rys. 1) [66]. Powszechność występowania, łatwość otrzymywania i unikalne właściwości sprawiają, że krzemionka jest wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki, przemysłu i życia codziennego.



Rys. 1. Podział krzemionki ze względu na pochodzenie i formę

2.1. Budowa i właściwości krzemionki

Podstawową jednostką budulcową sieci krzemionki jest anion krzemotlenowy $[SiO_4]^{4-}$, którego modelem przestrzennym jest tetraedr złożony z centralnie położonego jonu krzemu i czterech jonów tlenu O^{2-} ustawionych w narożach (Rys. 2). Kąt pomiędzy wiązaniem O-Si-O wynosi 109°, a pomiędzy Si-O-Si zwykle 147°, jednak jego wartość może się wahać w granicach od 120° do 180° w zależności od energii wiązań. Wiązanie pomiędzy tlenem i krzemem Si-O z racji mniejszej długości (0,162 nm) niż suma promieni walencyjnych obydwu atomów (0,191 nm) jest najsilniejszym z wiązań tworzonych przez atom krzemu i odpowiada za jego częściowo jonowy charakter oraz wysoką stabilność. Tetraedry tworzące strukturę krzemionki łączą się ze sobą poprzez atomy tlenu i w rzeczywistości dwa sąsiednie tetraedry łączy tylko jeden atom. W zależności od sposobu połączenia tetraedrów, sieć krzemionkowa jest najczęściej trójwymiarowa, ale możliwe jest tworzenie form łańcuchowych i warstwowych. Budowa krzemionki sprawia, że jest on wytrzymała mechanicznie i termicznie [66].



Rys. 2. Struktura przestrzenna tetraedru $[SiO_4]^{4-}$

W strukturze sieci krystalicznej krzemionki każdy atom krzemu połączony jest z czterema atomami tlenu, a każdy z atomów tlenu jest związany z dwoma atomami krzemu. Ditlenek krzemu może występować w różnych formach krystalicznych, a najpopularniejsze z nich to: kwarc, trydymit i krystobalit. Odmiany te dodatkowo występują w dwóch różnych formach α-wysokotemperaturowej i β-niskotemperaturowej. Polimorfizm krzemionki wynika z różnego połączenia tetraedrów w sieci, te zaś wpływają na właściwości fizyczne każdej z odmian, tj. na barwę, gęstość i temperaturę, przy których dana forma jest stabilna. Odmianą, która

charakteryzuje się bardzo gęstą strukturą (d_{α} = 2,65; d_{β} = 2,53 g/cm^3) jest kwarc, który jest stabilny do 870°C i może przyjmować różne barwy od białej i bezbarwnej, przez pomarańczową, żółtą, zieloną i purpurową. Kolejna z polimorficznych odmian SiO_2 trydymit jest stabilny w zakresie 870-1470°C i charakteryzuje się mniejszym stopniem upakowania struktury (d_{β} = 2,26 g/cm^3) w porównaniu do kwarcu. Najczęściej spotykany jest w postaci małych bezbarwnych lub białych kryształów. Z kolei krystobalit, o białych lub żółtych kryształach, ma najluźniej upakowaną strukturę (d_{β} = 2,21 g/cm^3) spośród wspomnianych odmian i jest stabilny dopiero w zakresie 1470-1710°C [66]. Identyfikacja i dobór odpowiednich warunków syntezy przyczyniły się do otrzymywania kolejnych odmian krystalicznej krzemionki tj. keatytu, koezytu i stiszowitu. Istnienie tych odmian stwierdzono także w warunkach naturalnych, za wyjątkiem keatytu [67]. Natomiast, moganit i sejfertyt to kolejne dwie odmiany krystaliczne krzemionki odnalezione stosunkowo niedawno. Wszystkie odmiany krystalicznej krzemionki są dość bierne chemicznie i odporne na działanie stężonych kwasów z wyjątkiem fluorowodorowego. Minimalna też jest ich rozpuszczalność w wodzie i płynach ustrojowych, uzależniona głównie od pH roztworu, temperatury, a także wymiaru cząstek. Główne niebezpieczeństwo dla człowieka związane jest z obecnością respirabilnej krystalicznej krzemionki we wdychanym powietrzu (w ilości powyżej 1%), bowiem wykazuje ona działanie zwłókniające na tkankę płuc. W konsekwencji może prowadzić do rozwoju nie tylko krzemowej pylicy płuc, ale także raka płuca. W związku z powyższym, w 1997 roku Międzynarodowa Agencja Badań nad Rakiem (z ang. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) zakwalifikowała krystaliczną krzemionkę (kwarc i krystobalit) do pierwszej grupy czynników rakotwórczych dla ludzi [68].

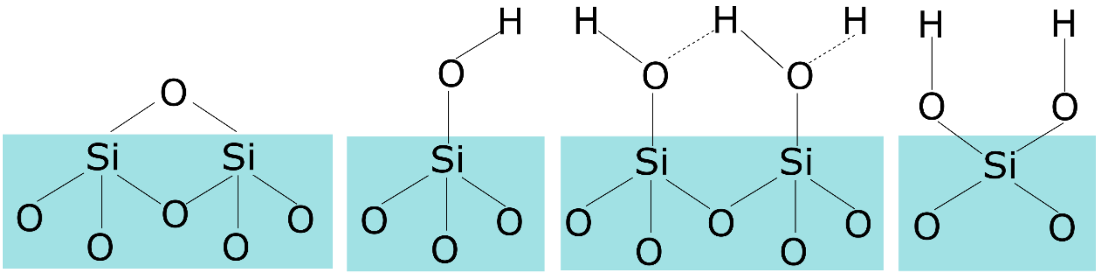
Krzemionka amorficzna tak, jak i krystaliczna zbudowana jest z połączonych tetraedrów $[SiO_4]^{4-}$ z tą różnicą, że ułożone są one w przestrzeni chaotycznie i tym samym tworzą nieuporządkowaną strukturę sieci. Gęstość amorficznej krzemionki jest z reguły niższa od odmian krystalicznych rzędu d = 2,2 g/cm^3, a temperatura topnienia wynosi w przybliżeniu 1700°C [66]. Amorficzna krzemionka ma zwykle białą barwę, jest odporna na działanie stężonych kwasów (z wyjątkiem HF) i w niewielkim stopniu rozpuszcza się w wodzie. Amorficzne formy krzemionki mogą być pochodzenia naturalnego, np. opal, ziemia okrzemkowa, ale można je

także z powodzeniem otrzymać na drodze syntez chemicznych. Ze względu na ogromne znaczenie użytkowe i ekonomiczne, syntetyczne materiały krzemionkowe zwane także syntetyczną krzemionką amorficzną (z ang. *Synthetic Amorphous Silica,* SAS) [66] zostaną bardziej szczegółowo omówione w kolejnym podrozdziale.

2.2. Syntetyczna krzemionka amorficzna

Pomimo, iż źródeł i form tlenku krzemu (IV) jest bardzo wiele to, przede wszystkim jego syntetyczne odmiany amorficzne są powszechnie stosowanymi materiałami krzemionkowymi w wielu dziedzinach życia. Wynika to głównie z bezpieczeństwa ich stosowania zarówno u ludzi, jak i innych żywych organizmów. W przeciwieństwie do krystalicznej SiO_2, krzemionka typu SAS nie wywiera negatywnych i trwałych skutków zdrowotnych, stąd jej szerokie zastosowanie jako dodatku do żywności, kosmetyków i środków codziennego użycia [69]. Ogromną zaletą tych materiałów jest możliwość kontrolowania ich morfologii i struktury oraz łatwość modyfikacji chemicznej. W związku z tym, można otrzymać materiał krzemionkowy o pożądanych właściwościach dedykowanych danej aplikacji.

Na powierzchni krzemionki amorficznej występują dwa rodzaje ugrupowań tlenowo–krzemowych: mało reaktywne, hydrofobowe ugrupowania siloksanowe (Si-O-Si) oraz bardziej reaktywne, silnie hydrofilowe grupy silanolowe (Si-OH). Ich ilość na powierzchni krzemionki ściśle zależy od sposobu prowadzenia syntezy, czasu starzenia, temperatury, pH i rodzaju zastosowanego prekursora krzemionkowego. W zależności od układu przestrzennego wyróżniamy trzy typy grup silanolowych i są to: grupy izolowane, związane (wicynalne) i bliźniacze (geminalne) (Rys. 3). Różnią się one między sobą reaktywnością, a jako najbardziej reaktywne silanole zidentyfikowano grupy izolowane [66].



Rys. 3. Mostki siloksanowe (a) i rodzaje grup silanolowych na powierzchni krzemionki typu SAS: grupa silanolowa izolowana (b), grupy silanolowe związane (c) i grupy silanolowe bliźniacze (d)

Stężenie powierzchniowe grup silanolowych, czyli liczba grup silanolowych przypadająca na nm^2 powierzchni materiału, często podawane jest jako parametr charakteryzujący krzemionkę. W literaturze spotykana jest wartość α_{OH} = 4,6–4,9 OH/nm^2 dla SAS [70]. Niejednokrotnie przyjmuje się, że parametr ten ma stałą wartość. Jednakże założenie takie jest błędne, bowiem wiadomo, że stężenie powierzchniowe grup silanolowych jest bardzo „wrażliwe" na warunki, w jakich odbywał się proces kondensacji, tj. pH roztworu reakcyjnego, obecność modyfikatorów w mieszaninie reakcyjnej, obróbkę posyntezową [66, 71].

Z uwagi na aktywność grup silanolowych, a w szczególności grup izolowanych, powierzchnię krzemionki można modyfikować łatwo i w szerokim zakresie poprzez różne reakcje, np. z organosilanami. Ma to ogromne praktyczne znaczenie w ich dalszej aplikacji. Nie dziwi więc fakt, że amorficzne materiały krzemionkowe znalazły szereg zastosowań, m.in. jako wypełniacze i wzmacniacze w przemyśle gumowym, np. w oponach, jako środki przeciwzbrylające, produkty w produkcji klejów, pigmentów, w środkach polerskich, w kosmetykach i farmaceutykach. Ze względu na tak szerokie możliwości zastosowania materiałów SAS ich produkcja, zgodnie z danymi przedstawionymi w Tabeli 1, wzrasta z roku na rok.

Tabela 1. Produkcja syntetycznej krzemionki amorficznej na świecie w 1992 r. i w Europie w 2000 r.

Rodzaj SAS	Świat 1992 r. [ton]	Europa 2000 r. [ton]
Pirogeniczna	100 000	72 000
Strąceniowa	800 000	285 500
Żel krzemionkowy	115 000	34 400
Razem	1 015 000	391 900

Materiały SAS mogą być otrzymywane na wiele sposobów. Metody stosowane do ich produkcji można ogólnie podzielić na dwie grupy: termiczne i mokre (Rys. 1). Wśród krzemionek otrzymywanych metodą termiczną należy wymienić pirogeniczną krzemionkę amorficzną (ang. *fumed silica*) oraz krzemionkę amorficzną uzyskaną w łuku elektrycznym. Natomiast strąceniową krzemionkę amorficzną i żel krzemionkowy pozyskuje się metodą na mokro.

- *Pirogeniczna krzemionka amorficzna* tzw. *fumed* otrzymywana jest w wyniku spalania tetrachlorku krzemu (lub trichlorosilanu, metylotrichlorosilanu) w obecności tlenu i wodoru wg rekcji (4). Właściwości uzyskanego materiału można regulować za pomocą temperatury płomienia i szybkości dodawanych substratów. Krzemionka uzyskana w ten sposób jest porowata (powierzchnia właściwa rzędu od 50 do 400 m^2/g) o bardzo wysokiej czystości (ponad 99,9%) [72].

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl \qquad (4)$$

- *Krzemionka amorficzna uzyskana w łuku elektrycznym* otrzymywana jest w dwóch etapach. Pierwszy, obejmuje redukcję kwarcu do tlenku krzemu (II) w obecności koksu, w temperaturze powyżej 2000°C, zaś drugi, utlenianie powstałego tlenku krzemu (II) do tlenku krzemu (IV) (reakcja nr 5 i 6) w reaktorze łuku elektrycznego. Materiał otrzymany tą metodą jest porowaty

(powierzchnia właściwa rzędu od 150 do 200 m^2/g) i również charakteryzuje się wysoką czystością (ponad 99,8%) [72].

$$SiO_{2\,(kwarc)} + C_{(koks)} \xrightarrow{2000^{o}C} SiO + CO \qquad (5)$$

$$SiO + CO + O_2 \xrightarrow{2000^{o}C} SiO_2 + CO_2 \qquad (6)$$

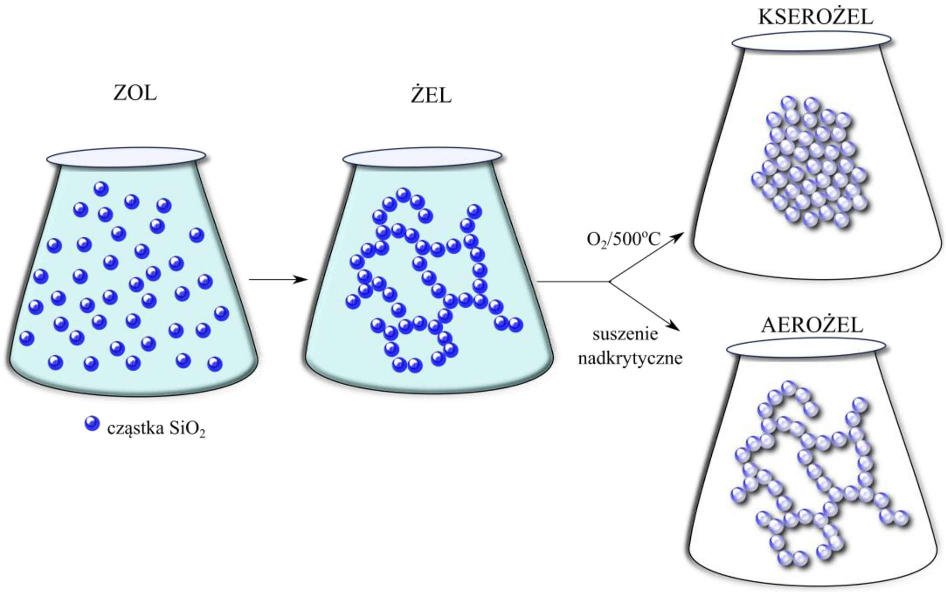
Termicznie otrzymywane SAS są wykorzystywane, m.in. jako wypełnienia do polimerów i gum silikonowych, w produkcji pigmentów, proszków gaśniczych, a także pudrów kosmetycznych.

- *Strąceniowa krzemionka amorficzna* otrzymywana jest w wyniku reakcji alkalicznych krzemianów zwykle sodu (szkła wodnego) lub potasu z nieorganicznymi kwasami tj. solnym lub siarkowym (VI) (reakcja nr 7). W procesie produkcji po etapie strącenia, krzemionka jest odfiltrowywana, suszona i mielona. W zależności od warunków reakcji, tj. stężenia i szybkości dodawania substratów, temperatury, pH roztworu oraz obecności i rodzaju modyfikatorów, uzyskiwana jest krzemionka o różnych właściwościach. Krzemionkę strąceniową cechuje dość duża powierzchnia właściwa (50-800 m^2/g), obecność dużych porów w strukturze, a także dość wysoka czystość rzędu 98-99%. Strąceniowa amorficzna krzemionka ma największy udział na rynku i jest stosowana przede wszystkim, jako wypełniacz w przemyśle gumowym. Ponadto, znalazła zastosowanie jako środek osuszający w produkcji papieru, powłok i plastików [66, 72].

$$Na_2O \times 3{,}3\ SiO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 3{,}3\ SiO_2 + Na_2SO_4 + H_2O \qquad (7)$$

- *Żel krzemionkowy* to drugi przedstawiciel SAS otrzymywany tzw. metodą mokrą, techniką zol-żel. Badania nad otrzymywaniem krzemionki w procesie zol-żel prowadzili Ebelmen [73] i Graham [74] już w latach pięćdziesiątych XIX w [75]. Natomiast technologię otrzymywania żelu krzemionkowego tą metodą, opracował i opatentował w 1919 roku W.A. Patrick [76]. Żel krzemionkowy na masową skalę, podobnie jak w metodzie strąceniowej, otrzymywany jest w wyniku reakcji szkła wodnego w obecności kwasu

solnego lub siarkowego (VI). Proces zol-żel można podzielić na trzy etapy tj. tworzenie zolu i żelowanie (1), mycie i starzenie (2) i suszenie (3).



Rys. 4. Schemat otrzymywania żelu krzemionkowego w procesie zol-żel

W pierwszym etapie w wyniku kontrolowanego mieszania szkła wodnego i kwasu tworzy się hydrozol. W początkowej fazie powstaje pośredni monomer - kwas ortokrzemowy, który ulega kwasowej kondensacji do utworzenia oligomerów, a następnie w wyniku starzenia po osiągnięciu masy cząsteczkowej ok. 6000 następuje przejście zolu w żel. Utworzony hydrożel posiada silnie rozwiniętą strukturę wewnętrzną, powstałą na skutek usieciowania utworzonych aglomeratów. Dobierając odpowiednio warunki procesu żelowania, można uzyskać hydrożel o określonej formie i wielkości cząstek. W procesach przemysłowych otrzymywane są zazwyczaj hydrożele w formie kulistych ziaren lub grudek. W kolejnym etapie z hydrożelu usuwany jest nadmiar soli w procesie mycia. Wybór warunków prowadzenia tego procesu, czyli pH, temperatura i czas, wpływają na strukturę żelu. Odmyty hydrożel posiada trójwymiarową sieć porów wypełnioną wodą. Ostatnim krokiem jest suszenie hydrożelu, podczas którego w wyniku odparowywania wody następuje kurczenie się sieci żelu. Tempo suszenia, rodzaj, jak i temperatura wpływają znacząco na kurczenie się sieci żelu, a tym samym na jego strukturę finalną i właściwości. W wyniku szybkiego suszenia żelu w warunkach nadkrytycznych otrzymuje się aerożel, którego objętość porów jest tylko nieznacznie mniejsza od objętości porów mokrego żelu. Jest to wynik dużego tempa procesu

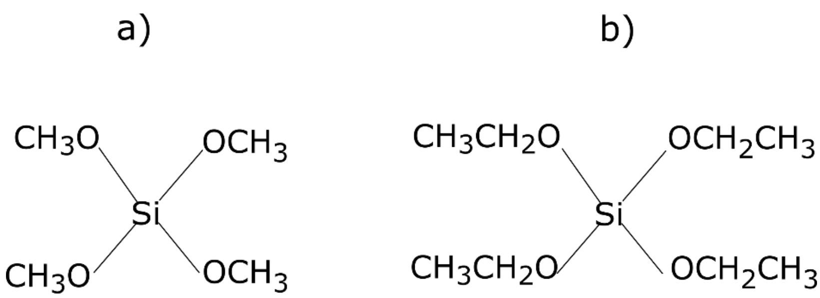
suszenia, który minimalizuje zjawisko kurczenia sieci. Z kolei, kserożelem nazywany jest produkt, postały w wyniku powolnego suszenia żelu w wysokiej temperaturze (Rys. 4). Żele krzemionkowe cechuje największa porowatość wśród SAS, ich powierzchnia właściwa osiąga wartość 1000 m^2/g, a wielkość porów mieści się w zakresie mikro- i mezoporów. Zawartość krzemionki w produkcie końcowym osiąga wartość powyżej 99,5% [66]. Wspomniany wyżej proces zol-żel ma liczne zalety, wśród których należy wymienić: niską temperaturę procesu w porównaniu do metod termicznych, wysoką czystość i homogeniczność otrzymywanego materiału oraz możliwość kontroli właściwości sorpcyjnych uzyskanych cząstek, poprzez dobór parametrów syntezy na każdym z etapów [66, 77, 78]. Ze względu na swoje właściwości, żele krzemionkowe stosowane są przede wszystkim, jako adsorbenty, najczęściej w przemyśle spożywczym, kosmetycznym, farmaceutycznym, w ochronie środowiska, ale również wykorzystywane są do produkcji wytrzymałych pokryć antypoślizgowych, jako środki do matowienie farb i lakierów, środki ścieralne w pastach do zębów i wiele innych [66, 72].

Otrzymywanie żelu krzemionkowego metodą zol-żel jest możliwe przy użyciu innych prekursorów niż szkło wodne. Doskonałymi prekursorami SiO_2 są związki z grupy alkoksysilanów, wynika to z większej kontroli procesu transformacji silanu do żelu niż w przypadku zastosowania soli kwasu krzemowego. Alkoksysilany mają dobrze zdefiniowane grupy Si-ROH, co może sprzyjać kontroli procesu hydrolizy, w porównaniu do szkła wodnego, które zawiera mieszaninę kwasów polikrzemowych. Dodatkowo obecność jonów sodu w szkle wodnym może przyspieszać żelowanie oraz zmniejszać stopień kondensacji, pogarszając jakość uzyskanego żelu krzemionkowego [79].

Mając na uwadze otrzymywanie kompozytów typu polimer-żel krzemionkowy przy użyciu tego rodzaju prekursorów krzemionkowych, istotnym jest poznanie i scharakteryzowanie procesu przemiany zol-żel badanych silanów.

2.3. Otrzymywanie żelu krzemionkowego z tetraalkoksysilanów metodą zol-żel

Silany obejmują szeroką grupę związków, których cechą wspólną jest posiadanie centralnie położonego atomu krzemu, z przyłączonymi czterema podstawnikami. W zależności od rodzaju podstawników możemy wyróżnić: hydrosilany (z co najmniej jednym wiązaniem Si-H), alkilosilany (posiadające tylko podstawniki alifatyczne), arylosilany (posiadające podstawniki aromatyczne), halogenosilany (posiadające przynajmniej jeden atom halogenu przyłączony bezpośrednio do atomu krzemu), silanole (posiadające, co najmniej jedną grupę hydroksylową) i alkoksysilany (zawierające grupy alkoksylowe) [80]. Do grupy najczęściej stosowanych prekursorów krzemionkowych, służących do syntezy żelu krzemionkowego metodą zol-żel należą tetraalkoksysilany, a wśród nich najpopularniejszymi są tetraetoksysilan (TEOS) i tetrametoksysilan (TMOS), których wzory przedstawiono na Rys. 5. Niekiedy nazwy silanów wyprowadzane są, zgodnie z nomenklaturą estrów jako ortokrzemiany tetra alkilów. Inne rzadziej wykorzystywane to tetra-*n*-propoksysilan, i tetra-*n*-butoksysilan. Tetraalkoksysilany to ciecze dobrze rozpuszczające się w alkoholach, różniące się między sobą reaktywnością i właściwościami fizycznymi. Jedną z najprostszych metod ich otrzymywania jest reakcji tetrachlorosilanu z odpowiednim alkoholem. W celu modyfikacji właściwości otrzymanego żelu, np. hydrofobizacji stosowane są alkoksysilany podstawione grupami funkcyjnymi tzw. organotrialkoksysilany lub diorganodialkoksysilany [11].



Rys. 5. Wzory półstrukturalne TMOS (a), TEOS (b)

Przemiana tetraalkoksysilanów w żel krzemionkowy, następuje w wyniku ich hydrolizy i kondesacji w środowisku wodnym z dodatkiem katalizatora kwasowego (np. HCl) lub zasadowego (np. NH_4OH). W trakcie hydrolizy prekursora jego grupy alkoksylowe są zastępowane grupami hydroksylowymi i powstałe grupy silanolowe (reakcja 8) biorą udział w kondensacji, tworząc wiązania siloksanowe (Si-O-Si) i alkohol (reakcja 9) lub wodę (reakcja 10), jako produkt uboczny. Proces kondensacji może się rozpocząć zanim wszystkie grupy prekursora ulegną hydrolizie. Z powodu niemieszalności wody z alkoksysilanami, do mieszaniny reakcyjnej dodawany jest alkohol jako środek homogenizujący, jednakże proces transformacji zol-żel może przebiegać bez dodatku alkoholu, wówczas powstały w wyniku reakcji alkohol ułatwia mieszanie cieczy [11, 66, 81].

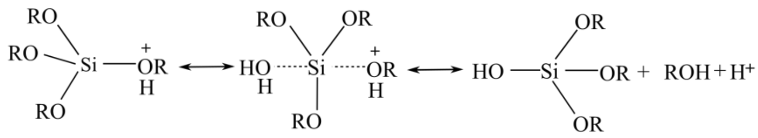
$$\equiv \mathrm{Si} - \mathrm{OR} + \mathrm{H_2O} \xleftrightarrow{\text{hydroliza}} \equiv \mathrm{Si} - \mathrm{OH} + \mathrm{ROH} \qquad (8)$$

$$\equiv \mathrm{Si} - \mathrm{OH} + \mathrm{RO} - \mathrm{Si} \equiv \xleftrightarrow[\text{alkoholu}]{\text{kondensacja}} \equiv \mathrm{Si} - \mathrm{O} - \mathrm{Si} \equiv + \mathrm{ROH} \qquad (9)$$

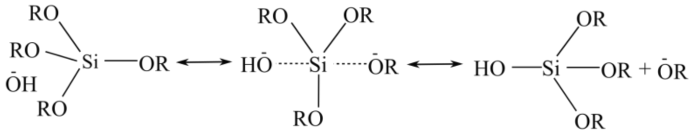
$$\equiv \mathrm{Si} - \mathrm{OH} + \mathrm{HO} - \mathrm{Si} \equiv \xleftrightarrow[\text{wody}]{\text{kondensacja}} \equiv \mathrm{Si} - \mathrm{O} - \mathrm{Si} \equiv + \mathrm{H_2O} \qquad (10)$$

Reakcje hydrolizy i kondensacji zarówno w obecności katalizatora kwasowego, jak i zasadowego przebiegają według mechanizmu reakcji substytucji nukleofilowej dwucząsteczkowej (S_N2). W trakcie hydrolizy kwasowej (reakcja 11) następuje szybkie przyłączenie protonu do grupy alkoksylowej, co czyni ją dobrą grupą opuszczającą. Atak nukleofilowy wody następuje albo po przeciwnej stronie niż znajduje się grupa opuszczająca, co prowadzi do inwersji konfiguracji tetraedru, bądź też z boku, nie powodując takich zmian. Podczas hydrolizy zasadowej (reakcja 12), atak nukleofilowy jonu wodorotlenowego (OH^-) na atom krzemu, skutkuje odłączeniem anionu alkoksylowego (OR^-) przy zmianie konfiguracji tetraedrycznej. Kondensacja kwasowa (reakcja 13) opiera się na protonacji grup silanolowych, co zwiększa elektrofilowość atomu krzemu i jego podatność na atak nukleofilowy. Natomiast kondensacja zasadowa (reakcja 14) opiera się na ataku nukleofilowej cząsteczki (SiO^-), powstałej w wyniku deprotonacji grupy silanolowej na cząsteczkę obojętną [11, 81].

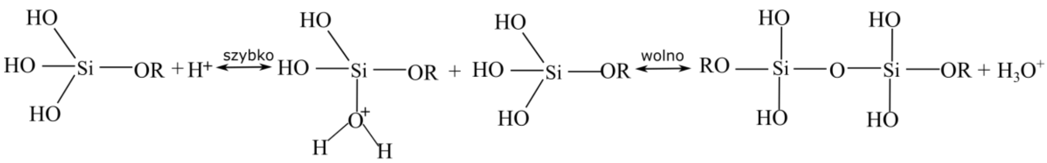
Hydroliza kwasowa


(11)

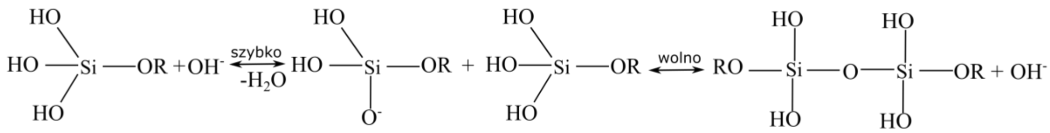
Hydroliza zasadowa


(12)

Kondensacja kwasowa


(13)

Kondensacja zasadowa


(14)

Różnice w mechanizmie kondensacji kwasu krzemowego przy różnym pH znajdują odbicie w strukturze cząsteczkowej ziaren $(SiO_4)_n$ przejawiającej się w zmiennej proporcji różnych ugrupowań Q^n ($Q^n=Si(OSi)_n(OH)_{4-n}$) gdzie *n* może przyjmować wartości od 0 do 4 i oznacza liczbę atomów krzemu, z którymi powiązany jest sąsiedni atom krzemu poprzez tlen. Zgodnie z powyższą notacją, ugrupowanie Q^0 odpowiada tetraedrom izolowanym, Q^1 odpowiada atomom krzemu występującym w dimerze lub na końcu łańcucha, Q^2 opowiada atomom krzemu występującym w pierścieniu lub wewnątrz łańcucha, atomy krzemu grupy Q^3 występują w rozgałęzieniach łańcuchów, a atomy krzemu w Q^4 występują w skondensowanej sieci trójwymiarowej [82]. Badania uzyskane przy wykorzystaniu techniki ^{29}Si NMR i spektroskopii Ramana potwierdzają różnice w strukturze żelu krzemionkowego na poziomie molekularnym w zależności od zastosowanego środowiska reakcji [71]. Z przeprowadzonych badań wynika, że po transformacji prekursora w środowisku zasadowym, dominujące są ugrupowania Q^4 w porównaniu z transformacją w środowisku kwasowym, w której dominują grupy Q^3. Wynika z tego, że na strukturę i porowatość otrzymanego żelu krzemionkowego znaczący wpływ ma rodzaj użytego katalizatora. Iler wydzielił trzy zakresy wartości pH,

w których może zajść proces polimeryzacji żelu krzemionkowego [83]. Pierwszy obszar obejmuje środowisko reakcji o pH poniżej 2, drugi, w którym pH zawiera się między 2 i 7 i trzeci, w którym pH > 7. Przyjęte wartości graniczne pH 2 i 7 związane są z punktem ładunku zerowego (PZC) krzemionki, który osiągany jest przy pH = 2 oraz wzrostem rozpuszczalności żelu powyżej pH = 7 [11]. Zastosowanie katalizatora zasadowego sprzyja szybszej kondensacji alkoksysilanu w porównaniu do hydrolizy. Powoduje to powstawanie oddzielonych przed żelowaniem, silnie rozgałęzionych klastrów zolu o dużych cząstkach. Z kolei zastosowanie katalizatora kwasowego, zwiększa szybkości hydrolizy w stosunku do kondensacji, a to sprzyja tworzeniu cząstek zolu o prostej strukturze liniowej [84]. Poza tym na szybkość i efektywność reakcji hydrolizy i kondensacji prekursorów krzemionkowych, oprócz pH wpływa wiele innych czynników. Efekty steryczne takie, jak wzrost długości i rozgałęzienia w łańcuchu alkilowym prekursora zmniejszają szybkość hydrolizy i kondensacji. Kolejne to tzw. efekty indukcyjne, które związane są z faktem podstawiania w trakcie hydrolizy i kondensacji grup alkoksylowych (–OR) grupami hydroksylowymi (–OH) i silanolowymi (–OSi) i powstaniem stanu przejściowego o ładunku ujemnym w katalizie zasadowej lub dodatnim w katalizie kwasowej. Ponieważ podstawiane grupy różnią się zdolnością do dostarczania elektronów, wpływa to na stabilność stanu przejściowego i szybkość zachodzących procesów. Zdolność do dostarczania elektronów (zasadowość) wzrasta w szeregu (–OSi), (–OH), (–OR), (–R), więc stabilność dodatnio naładowanego stanu przejściowego w tym szeregu wzrasta, ale maleje stabilność ujemnie naładowanego stanu przejściowego. Wzrost stabilności stanu przejściowego powoduje wzrost szybkości reakcji. Wynika z tego, że szybkość hydrolizy w środowisku kwaśnym maleje z każdym kolejnym etapem hydrolizy. Odwrotna sytuacja jest w przypadku środowiska zasadowego, w którym każdy następny etap hydrolizy przebiega szybciej od poprzedniego. W trakcie syntezy niezwykle istotny jest także stosunek ilości moli wody do krzemu (H_2O/Si). Im ten stosunek jest większy, tym także szybkość hydrolizy jest większa. Natomiast w przypadku kondensacji niski stosunek (H_2O/Si) sprzyja wydzielaniu alkoholu, a wysoki wody [11, 81]. Od przebiegu procesu zol-żel zależy struktura i właściwości otrzymanego żelu krzemionkowego. Reakcję te można modyfikować na wiele sposobów zaczynając od wyboru prekursora krzemionkowego, po dobór warunków syntezy

tj. rodzaju i stężenia katalizatora, alkoholu, ilości wody, temperatury, sposobu suszenia itp. Dla przykładu metoda opracowana przez Stöbera w 1968 r. polegająca na transformacji tetraalkoksysilanów w obecności alkoholu i wodnego roztworu amoniaku, umożliwia otrzymanie sferycznych, monodyspersyjnych nanocząstek krzemionki, których wielkość zależy od warunków syntezy (stężenia i rodzaju silanu, stężenia i rodzaju alkoholu, zawartości wody) [22, 61, 85]. Wiedza na temat procesu otrzymywania żelu krzemionkowego w wyniku transformacji z alkoksysilanów i sposobów jego modyfikacji pozwala na syntezę materiałów o pożądanych właściwościach adsorpcyjnych i morfologicznych, co jest istotne przede wszystkim ze względów aplikacyjnych, jak i ma niemałe znaczenie w syntezie krzemionkowych materiałów kompozytowych.

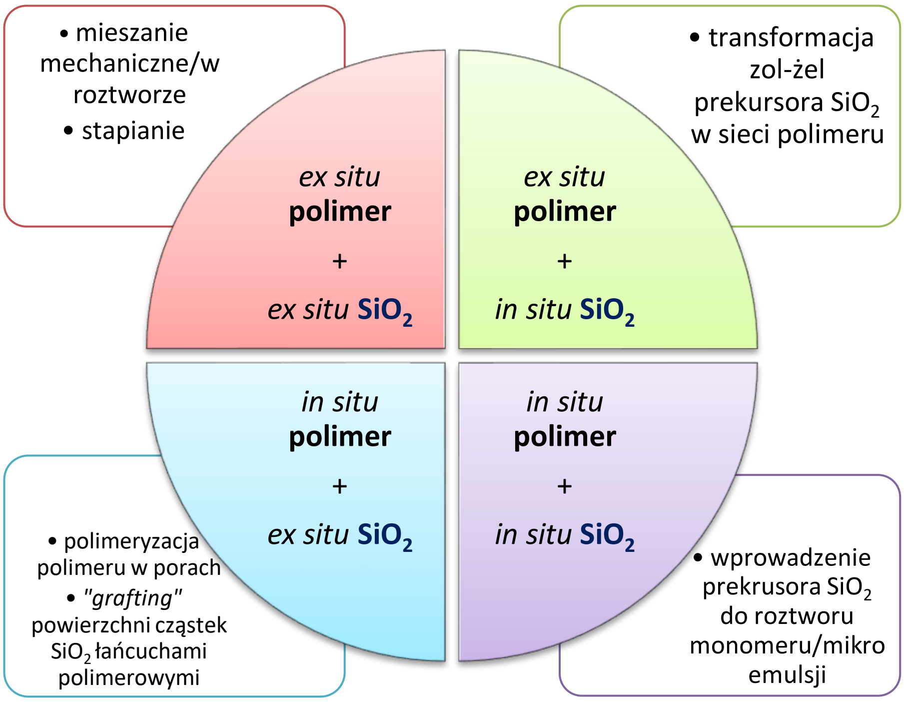
Jak wynika z porównania materiałów polimerowych i krzemionkowych (Rozdz. 1 i 2) ich łączenie w homogeniczny materiał kompozytowy nie może być łatwe i jest wielkim wyzwaniem preparatywnym i koncepcyjnym. Obydwa składniki różnią się polarnością, składem chemicznym, odpornością na temperaturę i pH środowiska, a także reaktywnością chemiczną. Mimo to, a może tym bardziej, połączenie obydwu składników stwarza możliwość otrzymania nowego typu materiałów funkcjonalnych o charakterze sorbentów, nośników substancji biologicznie aktywnych lub katalizatorów. W związku z powyższym, kolejny rozdział poświęcony został polimerowo-krzemionkowym materiałom kompozytowym.

3. NANOKOMPOZYTY POLIMEROWO-KRZEMIONKOWE

Według definicji IUPAC kompozytem nazywamy wieloskładnikowy materiał zawierający kilka typów niegazowych domen fazowych (faz), z których przynajmniej jedna stanowi fazę ciągłą, z kolei nanokompozyt to kompozyt, w którym przynajmniej jedna z domen fazowych ma, co najmniej jeden wymiar rzędu nm [44]. Organiczno/nieorganiczne nanokompozyty ze względu na swoje unikalne właściwości łączące cechy obydwu komponentów są w centrum zainteresowania od kilku dekad. W nanokompozytach polimerowych fazą nieorganiczną z powodzeniem może być ditlenek krzemu, ale także nanocząstki innych tlenków, np. TiO_2, Al_2O_3, siarczków np. PbS, CdS, a także metalu np. złota, srebra [4, 86]. Spośród wymienionych faz nieorganicznych niezwykle atrakcyjnym dodatkiem jest tlenek krzemu (IV). Z uwagi na dostępną mnogości metod syntezy i modyfikacji kompozytów polimerowo-krzemionkowych, wykazują one specyficzne właściwości i mogą być stosowane w rożnych dziedzinach nauki i życia.

3.1. Otrzymywanie nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych

Nanokompozyty polimerowo-krzemionkowe, można otrzymać na wiele sposobów w zależności od rodzaju użytych reagentów. Zastosowany składnik polimerowy może występować w postaci prekursora (monomeru, oligomeru), we wstępnie uformowanej postaci liniowej (w roztworze, emulsji, stanie stopionym) lub formie usieciowanej. Z kolei składnik krzemionkowy może być dostarczony do systemu reakcyjnego w formie gotowych nanocząstek lub w postaci prekursora krzemionkowego (np. tetraalkoksysilanu) [86, 87]. Z tego względu, metody otrzymywania nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych w uproszczeniu można podzielić na 4 główne grupy, polegające na różnym prowadzeniu syntezy i różnej formie użytych prekursorów (Rys. 6).



Rys. 6. Uproszczony podział metod otrzymywania kompozytów polimerowo-krzemionkowych

I. Łączenie obydwu komponentów otrzymanych *ex situ*. Mieszanie nanocząstek polimeru i nanocząstek krzemionki może się odbywać w sposób mechaniczny, poprzez mieszanie w roztworze lub poprzez termiczne stapianie. W przypadku tej metody problemem jest uzyskanie homogenicznej dyspersji cząstek krzemionki w matrycy polimerowej, w przeciwieństwie do metod typu *in situ*, które są efektywniejsze [4].

II. Łączenie nanocząstek krzemionki otrzymanej *ex situ* z polimerem otrzymanym w wyniku polimeryzacji *in situ*. W tej metodzie nanocząstki zolu lub mezoporowatej krzemionki (SBA-15, MCM-41), po ewentualnej modyfikacji w celu zwiększenia oddziaływań z monomerem, są dyspergowane w roztworze odpowiedniego monomeru np. styrenu, metakrylanu metylu/etylu, który ulega polimeryzacji tworząc nanokompozyt [4, 88, 89]. Tą metodą można modyfikować powierzchnię nanocząstek krzemionkowych łańcuchami polimerowymi, poprzez tzw. „grafting" z utworzeniem „szczotek" polimerowych na powierzchni [90]. Modyfikacja ta umożliwia hydrofobizację powierzchni krzemionki i zmianę jej właściwości, a wykonywana jest poprzez reakcję grup silanolowych z grupami organicznymi np. winylową, 3-aminopropylową (APTES) wybranych organosilanów [91, 92] i/lub poliedrycznych silseskwioksanów (POSS) [93]. Utworzone w ten

sposób kompozyty mają potencjalne zastosowanie w mikroelektronice, jako nośniki leków i biosensory [94].

III. Łączenie cząstek polimerowych otrzymanych *ex situ* z krzemionką otrzymaną w wyniku reakcji *in situ* zol-żel prekursora krzemionkowego. W tej metodzie polimer pełni rolę matrycy lub reaktora reakcji zol-żel prekursora [95]. W zależności od sposobu dostarczania prekursora do mieszaniny reakcyjnej otrzymywany jest kompozyt o zróżnicowanej homogeniczności i właściwościach. I tak prekursor krzemionki może być dodawany bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej, wówczas powstałe cząstki krzemionki tworzą się głównie na powierzchni polimeru i materiał nie jest homogeniczny. Inaczej jest w przypadku, gdy porowaty polimer jest nasączany prekursorem, na skutek pęcznienia, wówczas jego transformacja zachodzi w całej objętości polimeru, a uzyskany kompozyt cechuje duże rozproszenie krzemionki i wysoka homogeniczność [10, 96].

IV. Łączeniu polimeru i krzemionki utworzonych w wyniku reakcji *in situ* - polimeryzacji i zol-żel. W tej metodzie kompozyt powstaje w wyniku jednoczesnej polimeryzacji danego monomeru i przemiany zol-żel prekursora krzemionki, wchodzących w skład mieszaniny reakcyjnej [97]. Tym sposobem udało się uzyskać m.in. kompozyty krzemionkowe polistyrenu, poliimidu, poli-2-hydroksyetylometakrylanu [87, 88, 98].

3.2. Właściwości i zastosowanie nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych

Uzyskanie polimerowo-krzemionkowych materiałów kompozytowych o rozproszeniu cząstek rzędu nanometrów jest niezwykle ważne z praktycznego punktu widzenia. Wraz ze zmniejszeniem wielkości ziaren wypełnienia krzemionkowego wzrasta powierzchnia kontaktu obydwu składników, zwiększa się rozproszenie fazy krzemionkowej i homogeniczność otrzymanego materiału, co pozwala na poprawienie jego właściwości użytkowych w stosunku do kompozytów „tradycyjnych" [22]. Kompozyty z założenia łączą w sobie cechy czystych składników. I tak materiały polimerowo-krzemionkowe mogą wykazywać zwiększoną elastyczność, plastyczność, łatwość przetwarzania, pochodzącą od składnika polimerowego i sztywność, stabilność termiczną, wysoką porowatość

pochodzącą od składnika krzemionkowego. W przypadku nanokompozytów krzemionkowych otrzymanych na różnych matrycach polimerowych udało się uzyskać materiały o polepszonej odporności termicznej i wytrzymałości mechanicznej, zredukowanej kurczliwości i rozszerzalności cieplnej, polepszonej odporność na ścieranie oraz zmodyfikowanych właściwościach elektrycznych i optycznych, związanych z przezroczystością krzemionki o wielkości ziaren poniżej 100 nm [22, 99]. Z tego względu nanokompozyty polimerowo-krzemionkowe znalazły lub potencjalnie mogą znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach życia, nauki i przemysłu m.in. w lotnictwie, inżynierii, elektronice [5, 22, 100], w produkcji powłok, spoiw i membran, jako nośniki metali [4], wypełnienia w chromatografii [101] i adsorbenty [102]. Co ważne nanokompozyty polimerowo-krzemionkowe mogą być wykorzystane również w medycynie i farmacji jako nośniki leków [103, 104] oraz jako implanty i wypełnienia kości [19, 105, 106].

Z roku na rok przybywa doniesień literaturowych dotyczących nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych. Rosnąca popularność tego nowego rodzaju materiałów, wynika przede wszystkim z wyżej wymienionych właściwości, możliwości praktycznie nieskończonej liczby modyfikacji syntezy i mnogości aplikacji. Z naukowego punktu widzenia, poza opracowaniem metody otrzymywania nowego materiału, równie istotna jest charakterystyka jego właściwości fizykochemicznych oraz mechanizmu jego powstawania. Następny rozdział zostanie poświęcony metodom charakterystyki materiałów o zróżnicowanej strukturze wewnętrznej i morfologii, w tym nanokompozytów polimerowo-krzemionkowych.

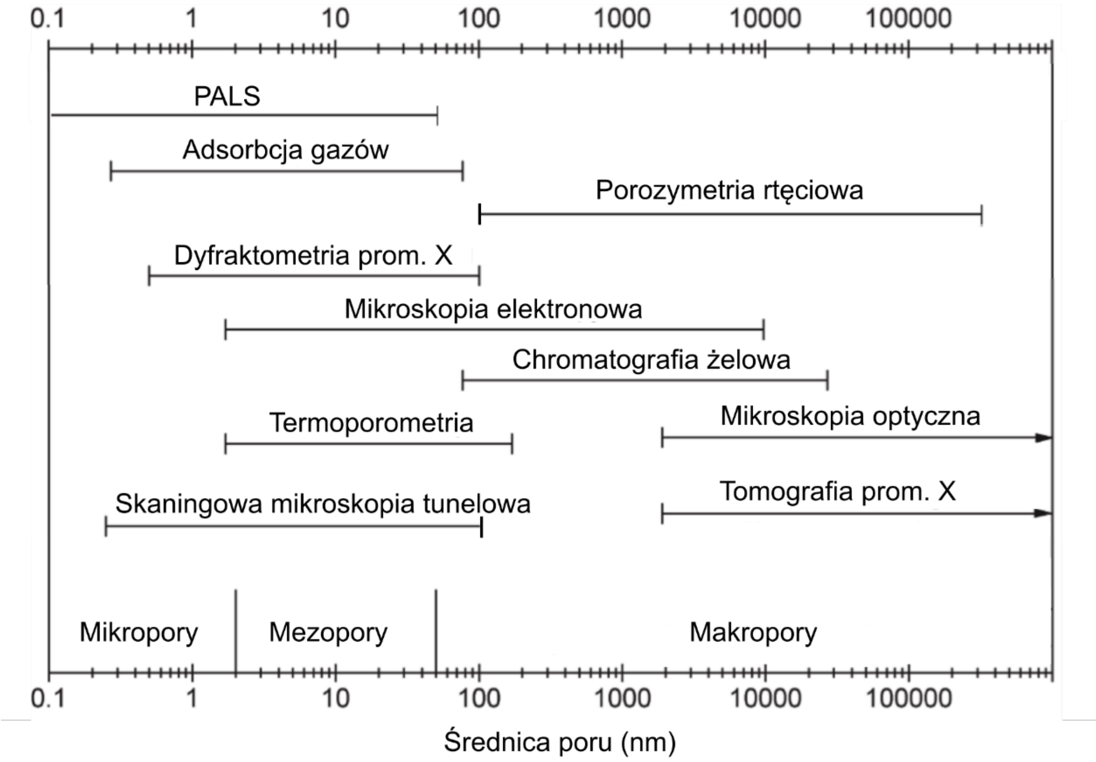
4. METODY CHARAKTERYSTYKI MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

Dzięki rozwojowi technologii i szybkiej informatyzacji, mamy szeroki wybór metod pomiarowych służących do badania morfologii, porowatości, wytrzymałości i innych właściwości fizykochemicznych materiałów. Wiedza, na temat tego typu technik, jest niezwykle istotna ze względu na poznanie możliwości ich praktycznego wykorzystania i interpretacji uzyskanych wyników. W kolejnych podpunktach zebrano informacje o powszechnie stosowanych technikach badawczych ciał stałych, służących też do charakterystyki materiałów kompozytowych.

4.1. Niskotemperaturowa adsorpcja azotu

Porowate materiały różnego pochodzenia tj. polimery, żele krzemionkowe, zeolity i in. ze względu na swoje dobre właściwości adsorpcyjne są szeroko wykorzystywane w wielu dziedzinach życia, nauki i przemysłu. Dlatego tak ważne jest określenie parametrów charakteryzujących strukturę porów materiału, do których należą: powierzchnia właściwa (S), objętość całkowita (V_p) i średnica porów (D) oraz rozkład wielkości porów (ang. *Pore Size Distribution*, PSD) [107]. Nie każda ze znanych metod stosowanych do określania parametrów adsorpcyjnych jest odpowiednia dla każdej próbki. Dobór ten zależy m.in. od wielkości porów w próbce. Ze względu na wielkość porów materiały dzieli się na 3 grupy: mikroporowate o średnicy porów poniżej 2 nm, mezoporowate o średnicy porów mieszczących się w zakresie od 2 do 50 nm i materiały makroporowate o średnicy porów powyżej 50 nm [107].

W obecnym czasie znanych jest wiele metod badania struktury ciał stałych. Chronologicznie wymienić je należy w kolejności: metoda adsorpcyjna, porozymetria rtęciowa, metody termoporometryczne oraz liczne metody spektroskopowe. Każda z nich nadaje się do badań konkretnej grupy materiałów o specyficznej porowatości. Na Rys. 7 zestawione są najczęściej stosowane metody porozymetryczne z uwzględnieniem mierzonych zakresów rozmiarów porów.



Rys. 7. Zakresy pomiarowe wybranych metod stosowanych do analizy porowatości materiałów [108]

Najczęściej wykorzystywaną metodą charakteryzującą strukturę materiałów mikro- i mezoporowatych jest niskotemperaturowa adsorpcja azotu. Metoda ta opiera się na pomiarze izoterm adsorpcji/desorpcji azotu w jego temperaturze wrzenia tj. w -196°C. Kształt izoterm oraz parametry obliczone na podstawie wielkości adsorpcji lub desorpcji azotu pozwalają na uzyskanie informacji na temat porowatości materiału [109].

Współczesne zautomatyzowane aparaty pomiarowe używają procedur obliczeniowych wykorzystujących najbardziej sprawdzone modele procesu adsorpcji gazów. Interpretację izoterm uzyskanych w eksperymencie adsorpcyjnym objęła wysoka standaryzacja procedur.

Powierzchnia właściwa (S) obliczana jest z zależności (15) [110, 111].

$$S = N_A \times a_m \times \omega_m \tag{15}$$

gdzie:

a_m - pojemność monowarstwy, oznaczająca ilość adsorbatu pokrywającego powierzchnię adsorbentu warstwą monomolekularną w (mol/g);

ω_m - powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę adsorbatu w monowarstwie;

N_A - liczba Avogadro

Ogólnie przyjęto, że powierzchnia cząsteczki azotu wynosi ω_m= 0,162 nm^2, natomiast pojemność monowarstwy a_m obliczana jest zwykle z równania izotermy Langmuira lub równania wielowarstwowej adsorpcji, Brunauera-Emmetta-Tellera (BET), równanie 16 [110]:

$$a = \frac{a_m C \frac{p}{p_0}}{\left(1-\frac{p}{p_0}\right)[1+(C-1)\frac{p}{p_0}} \tag{16}$$

gdzie:

a - jest całkowitą ilością zaadsorbowanego gazu (w warunkach standardowych);

a_m - jest tzw. pojemnością monowarstwy odpowiadającą ilości gazu zaadsorbowanego w postaci monowarstwy (w warunkach standardowych);

p - jest ciśnieniem równowagowym gazu;

p_0 - jest prężnością par nasyconych nad powierzchnią płaską adsorbatu;

C - jest stałą reprezentującą różnicę ciepła adsorpcji pierwszej warstwy i ciepła kondensacji.

Według twórców teorii BET adsorpcja gazu ma charakter wielowarstwowy. Zgodnie z ich modelem powierzchnia adsorbentu jest homogeniczna i na niej zachodzi adsorpcja pierwszej warstwy adsorbatu, na której z kolei adsorbuje się druga warstwa i dalsze. Dodatkowym założeniem jest brak oddziaływań pomiędzy cząsteczkami adsorbatu. Najlepsze dopasowanie równania BET do danych doświadczalnych uzyskuje się dla zakresu niskich ciśnień względnych p/p_0 = 0,05 – 0,3.

Do obliczenia wielkości porów oraz rozkładu ich wielkości stosowana jest metoda opracowana przez Barretta, Joynera i Halendę tzw. BJH, oparta na równaniu Thomsona-Kelvina, w której twórcy założyli, że przy ciśnieniach p/p_0 powyżej 0,4 w mezoporach zachodzi zjawisko kondensacji kapilarnej. W porze ciecz kondensuje tworząc menisk wklęsły, a prężność pary nasyconej nad wklęsłą powierzchnią cieczy jest mniejsza niż nad powierzchnią płaską i obniżenie to jest tym większe im mniejsza jest średnica poru. Stąd dla porów o małych średnicach kondesacja kapilarna zachodzi przy niższych ciśnieniach równowagowych [111]. Znając wartości ciśnień pary nasyconej nad powierzchnią płaską i w kapilarze można obliczyć promień poru w oparciu o równanie (Thomsona) Kelvina (17) [110]:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{2\gamma V_m}{r_1 RT} \tag{17}$$

gdzie:

p - to prężność pary nasyconej nad zakrzywioną powierzchnią cieczy;

p_0 - prężność pary nasyconej nad płaską powierzchnią cieczy;

γ - napięcie powierzchniowe ciekłego adsorbatu;

V_m - objętość molowa ciekłego adsorbatu;

r_1 - promień krzywizny powierzchni cieczy;

R - stała gazowa;

T - temperatura bezwzględna.

Całkowita objętość porów V_p określana jest z ilości zaadsorbowanego azotu (lub innego adsorbatu) przy ciśnieniu p/p_0 bliskiemu 1.

Kształt uzyskanej izotermy adsorpcji oraz pętli histerezy dostarcza wstępnych informacji na temat porowatości materiału i procesu adsorpcji, gdyż zależy on przede wszystkim od wielkości porów materiału i rodzaju odziaływań pomiędzy adsorbentem a adsorbatem. Według klasyfikacji IUPAC wyróżniono 6 typów izoterm adsorpcji oraz 3 typy pętli histerez kondensacji kapilarnej, które obejmują praktycznie wszystkie możliwe przypadki relacji podczas adsorpcji w układzie gaz-ciało stałe. Należy podkreślić, że kształt izoterm adsorpcji oraz kształt pętli histerezy mogą być również źródłem pewnych informacji na temat mechanizmu i odwracalności procesu adsorpcji.

Alternatywnymi metodami badań strukturalnych ciał stałych są inne techniki badawcze, chociaż nadal wykorzystujące krzywiznę menisku cieczy w porach, np. porozymetria rtęciowa, termoporometria, termograwimetria. Osobną grupę stanowią techniki spektroskopowe niezależne od obecności adsorbatu w ciele stałym np. dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), niskokątowe rozpraszanie promieniowania X (SAXS) lub neutronów (SANS), spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR). W grupie metod spektroskopowych mieści się również spektroskopia czasu życia pozytonów (PALS), która została zastosowana w badaniach opisanych w niniejszej pracy.

4.2. Spektroskopia czasu życia pozytonów

Określanie wielkości porów o bardzo małych średnicach rzędu dziesiątych części nanometra metodą adsorpcji azotu, jak i innymi metodami np. porozymetrią rtęciową, ze względu na charakter mediów próbnikowych (cząsteczka azotu, rtęć) jest ograniczone. W badaniu tego typu materiałów wykorzystywana jest z powodzeniem spektroskopia czasu życia pozytonów z ang. PALS - *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*. W metodzie tej, w pobliżu próbki umieszcza się izotop promieniotwórczy np. ^{22}Na, który ulega przemianie β^+ z utworzeniem pozytonu - antycząstki elektronu (e^+). Pozyton w kontakcie z elektronem ośrodka (e^-) tworzy parę antycząstka - cząstka (e^+e^-). Cząstka ta po kolizji z innym elektronem ośrodka o przeciwnym spinie anihiluje emitując promieniowanie gamma, które jest rejestrowane przez detektory. W zależności od orientacji spinów pary (e^+e^-) w pozycie dzielimy je na dwa typy: pierwszy to para-pozyt (p-Ps) o antyrównoległej orientacji spinów, anihilujący z emisją 2 kwantów gamma i czasem zaniku w próżni τ_s=125 ps, drugi to orto-pozyt (o-Ps) o równoległej orientacji spinów, anihilujący z emisją 3 kwantów gamma i czasem zaniku w próżni τ_s=142 ns. W pomiarach PALS jako próbnik stosowany jest orto-pozyt. Istotą spektroskopii PAL jest pomiar czasu pomiędzy emisją kwantu gamma, odpowiadającemu utworzeniu orto-pozytonu, a momentem anihilacji orto-pozytonu, z wydzieleniem drugiego kwantu gamma. Czas życia o-Ps, znajdującego się w wolnej przestrzeni/porze ulega skróceniu w wyniku anihilacji *pick-off* pozytonu z elektronem o przeciwnym spinie pochodzącym np. ze ściany poru. Czas życia pozytonu zależy więc od wielkości wolnej przestrzeni/poru. Im ta przestrzeń jest większa, tym czas życia jest dłuższy.

Zależność pomiędzy czasem życia pozytonu, a wielkością wolnej przestrzeni w szerokim zakresie jej rozmiarów jest określana przy użyciu tzw. rozszerzonego modelu Tao-Eldrupa ETE [112, 113].

Zaletami techniki PALS są: możliwość badania porów otwartych i zamkniętych w szerokim zakresie wymiaru (0,1-100 nm), możliwość prowadzenia pomiaru w temperaturze pokojowej, co zapobiega zmianom strukturalnym w materiale [114], możliwość pomiaru w obecności par lub cieczy w porach, co umożliwia badanie *in situ* procesów np. pęcznienia czy adsorpcji lub desorpcji. Prowadzenie badań w takich warunkach nie jest możliwe przy zastosowaniu np. niskotemperaturowej adsorpcji azotu [115].

4.3. Transmisyjna i skaningowa mikroskopia elektronowa

Podstawą charakterystyki różnorodnych materiałów jest określenie ich struktury, morfologii i topografii. W tym celu pomocne są techniki mikroskopii elektronowej, które w przeciwieństwie do tradycyjnej mikroskopii optycznej, dają możliwość obserwacji obiektu na poziomie atomowym. Wynika to z zastosowania przyspieszonej wiązki elektronów o dużej energii i niskiej długości fali, pozwalającej na uzyskanie obrazu o dużej rozdzielczości i dużym powiększeniu. Elektrony padając na próbkę oddziałują z jej warstwą powierzchniową, a w efekcie tego może nastąpić przejście elektronów pierwotnych przez próbkę lub ich absorpcja, emisja elektronów wtórnych z próbki, emisja promieniowania rentgenowskiego, odbicie wsteczne elektronów pierwotnych na cząsteczkach próbki oraz jej fluorescencja wtórna [116, 117]. W zależności od rodzaju wykorzystywanych zjawisk mikroskopię elektronową podzielono na: transmisyjną, skaningową, transmisyjno-skaningową z mikroanalizatorem rentgenowskim, emisyjną i odbiciową.

W elektronowym mikroskopie transmisyjnym (z ang. *Transmission Electron Microscopy,* TEM) rejestrowany jest sygnał pochodzący od elektronów przechodzących przez próbkę. Zdolność rozdzielcza mikroskopu TEM sięga rzędu 0,2 nm, a uzyskiwane powiększenia osiągają 10^5-10^7 raza. Dzięki takim możliwościom, technika TEM stosowana jest do obserwacji preparatów na poziomie atomowym, pozwala na analizę składu, wiązań, struktury krystalograficznej, stopnia uporządkowania materiałów nieożywionych, jak i pochodzenia biologicznego. Niedogodnością techniki TEM jest wymóg stosowania wysokiej próżni oraz

ultracienkich warstw próbek (5-100 nm) co wymaga skomplikowanej procedury przygotowawczej. Próbki tnie się za pomocą mikrotonu, a te w formie mikroziaren nanosi na mikrosiatki nitrocelulozowe, bądź też tworzy się repliki na powłokach polimerowych lub węglowych [111].

Drugą powszechnie stosowaną techniką służącą do analizy struktury, morfologii i topografii powierzchni materiałów jest skaningowa mikroskopia elektronowa (z ang. *Scaning Electron Microscopy*, SEM). W metodzie tej próbka jest skanowana „linia po linii" wysokoenergetyczną nanometrową wiązką elektronów, a rejestruje się nie elektrony przechodzące jak w technice TEM, lecz elektrony wtórne i wstecznie rozproszone. Jest to istotne ze względu na brak konieczności przygotowywania ultacienkich preparatów. Jednakże, w metodzie tej próbki muszą wykazywać przewodnictwo elektryczne, w przypadku braku tej właściwości, napyla się je cienką warstwą metalu np. złota, platyny. Zakres powiększenia obrazu w technice SEM wynosi 10^5-10^6 razy przy rozdzielczości 10-50 nm [111].

4.4. Mikroskopia sił atomowych

Mikroskopia sił atomowych AFM (z ang. *Atomic Force Microscope*) jest jedną z ważniejszych technik wykorzystywaną w badaniach struktury i właściwości powierzchniowych różnego typu materiałów tj. materiałów stałych, nanocząstek, monowarst oraz próbek biologicznych np. bakterii. W przeciwieństwie do mikroskopii elektronowej, technika ta nie wymaga specjalnego przygotowania próbki, a pomiary mogą być wykonywane nie tylko w próżni, jak w przypadku mikroskopów elektronowych, ale również w cieczach i atmosferze różnych gazów, dodatkowo rozdzielczość mikroskopu AFM wynosi nawet 0,1-10 nm. Jednak wielkość skanowania powierzchni próbki jest niewielka ok. 0,1×0,1 mm [118, 119].

W wyniku pomiarów AFM, możliwe jest uzyskanie trójwymiarowego odwzorowania powierzchni próbki, jak również analiza morfologii i właściwości nanomechanicznych próbki np. adhezji, modułu Younga. Zasada działania mikroskopu AFM polega na pomiarze wychylenia mikrodźwigni (na której znajduje się specjalny próbnik w formie igły wykonany z krzemu lub azotku krzemu) będącego wynikiem oddziaływań pomiędzy atomami próbnika, a atomami powierzchni próbki. Mikroskop AFM może pracować w 2 trybach: kontaktowym (z ang. *contact mode*, CM) i bezkontaktowym (z ang. *non-contact mode*, NCM).

W tym pierwszym ostrze próbnika i powierzchnia próbki pozostają ze sobą w kontakcie, a odległość pomiędzy nimi jest mniejsza niż 1Å, mierzona jest więc siła odpychająca. Uzyskany obraz powierzchni jest bardzo dokładny, jednak ten tryb pracy nie jest odpowiedni do każdego typu próbek, m. in. jest nieodpowiedni do badania materiałów miękkich mogących ulec zniszczeniu. W trybie bezkontaktowym ostrze i próbka nie stykają się i mierzona jest siła przyciągania pomiędzy atomami, mająca naturę oddziaływań van der Waalsa. Bezkontaktowy tryb pracy zaś jest nieodpowiedni w przypadku próbek płynnych i zanieczyszczonych.

4.5. Profilometria

Kolejną metodą pomocną w analizie topografii i chropowatości powierzchni materiałów jest profilometria. W odróżnieniu od AFM, metodą tą można skanować duże próbki o wymiarze do kilkunastu cm, z rozdzielczością do kilkudziesięciu mikrometrów i powiększeniu od kilku do kilkudziesięciu razy. Wyróżniamy dwa rodzaje profilometrii, stykową i optyczną. W profilometrii stykowej, próbka jest badana poprzez bezpośredni kontakt sondy (np. igły diamentowej), która przemieszcza się po powierzchni próbki, a pomiar wychylenia ramienia sondy umożliwia pomiar wysokości próbki i odwzorowanie powierzchni. Wadami tej techniki jest wydłużony czas pomiaru i możliwość uszkodzenia próbki przez sondę. Z kolei bezdotykowa technika optyczna jest szybka i niedestrukcyjna, gdyż jako próbnik wykorzystywane jest światło, które w wyniku odbicia i rozproszenia od powierzchni próbki, przechodząc przez kryształ dwójłomny tworzą obraz interferencyjny, a z niego w wyniku transformacji uzyskiwana jest mapa 3D powierzchni [120, 121].

4.6. Metody spektroskopowe

W badaniu materiałów, a w szczególności materiałów kompozytowych poza określeniem morfologii, parametrów strukturalnych i porowatości bardzo istotne jest zbadanie struktury chemicznej. Badania składu chemicznego i braku lub obecności grup funkcyjnych mogą dostarczyć dodatkowych informacji o stopniu przereagowania reagentów, jak i właściwościach adsorpcyjnych. W tym celu wykorzystuje się liczne metody spektroskopowe tj. spektroskopię w podczerwieni (FT-IR), Ramana lub spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR).

4.6.1. Spektroskopia FT-IR

W spektroskopii w podczerwieni (IR) próbka może być naświetlana promieniowaniem o długości fali z zakresu 0,7-1000 μm, jednak do analiz najczęściej wykorzystywany jest zakres średniej podczerwieni 2,5-25 μm (400-4000 cm^{-1}). Cząsteczka absorbując promieniowanie o określonej energii przechodzi w stan wzbudzony, czemu towarzyszy zmiana energii oscylacyjnej wiązań cząsteczki. Na widmie IR wielkość zaabsorbowanej energii drgań cząsteczkowych w funkcji długości fali (lub częstości falowej) rejestrowana jest w postaci charakterystycznych pasm. Dana grupa funkcyjna absorbuje promieniowanie o określonej częstości, tworząc tzw. drganie grupowe, którego położenie i intensywność jest podstawą analizy. Na widmie obserwowane są głównie dwa typy drgań: rozciągające (symetryczne i asymetryczne) oraz deformacyjne wiązań. Zestaw do pomiaru metodą spektroskopii w podczerwieni składa się ze źródła promieniowania, komory na próbkę, monochromatora, detektora, wzmacniacza i układu rejestrującego. Wyróżniamy dwa podstawowe rodzaje spektroskopów tj. dyspersyjne i z transformacją Fouriera (FT-IR). Te drugie są najczęściej stosowane ze względu na krótki czas analizy i wysoką czułość pomiaru. Ograniczeniem spektroskopii IR jest fakt, że nie wszystkie drgania są rejestrowane, a tylko te, które powodują zmianę momentu dipolowego cząsteczki. Dodatkowo technika IR w wersji transmisyjnej wymaga uprzedniego przygotowania próbki do analizy np. utworzenia pastylki z halogenkiem metalu np. KBr lub zawiesiny w oleju mineralnym Nujolu [111, 122]. Do badań powierzchni stosuje się szybką wersję techniki FT-IR ATR (z ang. *Attenuated Total Reflection*, ATR) z metodą osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia. Technika spektroskopii FT-IR jest szeroko stosowana w analizie kompozytów polimerowo-krzemionkowych ze względu na prostotę i ekonomiczność pomiarów [123-125].

4.6.2. Spektroskopia Ramana

Uzupełnieniem techniki spektroskopii promieniowania podczerwonego jest spektroskopia Ramana. W metodzie tej wykorzystuje się nie jak w technice IR absorpcję promieniowania przez próbkę, ale jego nieelastyczne rozpraszanie. Rejestrowane widma mają charakter oscylacyjno-rotacyjny. Jako źródło

promieniowania używane są lasery. Na widmie rozpraszania rejestrowane są obok pasma Rayleigha o częstości promieniowania padającego, pasma stokesowskie o częstości mniejszej i antystokesowskie o częstości większej od podstawowej wynikające z rozproszenia promieniowania. W przeciwieństwie do techniki IR, metodą tą mogą być analizowane także cząsteczki symetryczne, ale wymagana jest zmiana polaryzowalności cząsteczki w trakcie drgania. Na widmach Ramana w przeciwieństwie do widm IR, silne sygnały wywodzą się od homojądrowych grup niepolarnych np. C=C, N-N oraz drgań rozciągających pochodzących od pierścieni związków aromatycznych. Z tego względu obie te metody wzajemnie się uzupełniają. Pasma niewidoczne na widmie IR, są rejestrowane na widmie Ramana i odwrotnie. Pasma widoczne na obu widmach różnią się przede wszystkim intensywnością, ale nie położeniem [111, 126]. Ponadto, metoda ta daje możliwość rejestracji widm z zakresu dalekiej podczerwieni (50-400 cm^{-1}) charakterystycznych dla związków nieorganicznych np. tlenku krzemu, tlenku cyrkonu [127]. Dodatkową zaletą spektroskopii Ramana jest brak konieczności specjalnego przygotowywania próbki i możliwość analizy próbek zarówno stałych, jak i ciekłych oraz gazowych.

4.7. Analiza termiczna

Z definicji, analiza termiczna (z ang. *Thermal Analysis,* TA) obejmuje badanie zależności pomiędzy właściwościami próbki, a jej temperaturą, w trakcie kontrolowanego ogrzewania lub chłodzenia. Techniki TA są szeroko stosowane w badaniach ciał stałych, zarówno czystych związków organicznych (np. leków), jak i minerałów nieorganicznych oraz materiałów polimerowych i ich kompozytów. Wynika to z szerokich możliwości jakie daje analiza termiczna, gdyż za jej pomocą można m.in. określić temperaturę i ciepła przemian fizycznych, trwałość i stabilność termiczną próbki, jej czystość, strukturę polimorficzną i wiele innych. Dodatkowe możliwości np. analizy wydzielających się gazów w trakcie ogrzewania, daje połączenie aparatury do analizy termicznej z chromatografami gazowymi, spektroskopami mas lub FT-IR. Obecnie mamy do wyboru wiele technik analizy termicznej, ale do najczęściej stosowanych należą: termograwimetria (z ang. *Thermogravimetry,* TG) oraz różnicowa kalorymetria skaningowa (z ang. *Differential Scanning Calorimetry,* DSC) [111].

4.7.1. Termograwimetria (TG)

Analiza TG polega na rejestracji zmiany masy próbki podczas jej liniowego lub skokowego ogrzewania/chłodzenia w funkcji temperatury/czasu. Wynik takiej analizy jest przedstawiony w formie krzywej termograwimetrycznej TG lub jej pierwszej pochodnej względem temperatury/czasu DTG. Analiza TG jest analizą ilościową i pozwala na zbadanie składu próbek mieszanych, poza tym pozwala określić trwałość termiczną i kinetykę rozkładu. Ponadto, przy pomocy techniki TG możliwa jest analiza przemian fizycznych i chemicznych przebiegających z wydzielaniem produktów gazowych prowadzących do zmiany masy próbki np. desorpcji lub utleniania i redukcji [128]. Interpretując wyniki analizy TG należy mieć na uwadze, że zależą one od wielu czynników m.in. masy próbki, wielkości ziaren, a szczególnie programu grzania. Dlatego korzystając z techniki TG tak ważne jest zachowanie tych samych warunków pomiaru. Termiczne analizatory handlowe posiadają szerokie możliwości sposobu ogrzewania próbki oraz wykorzystują różne typy tygli, w których umieszcza się próbkę. Unikalną pod pewnymi względami jest konstrukcja węgierskiego analizatora typu Derivatograph konstrukcji braci Paulików, który stwarza wyjątkowe możliwości śledzenia przemian w próbce w stałej temperaturze przemiany [129].

4.7.2. Różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)

W metodzie DSC, jak i w innych technikach kalorymetrycznych mierzone są efekty cieplne, a dokładniej rejestrowana jest zmiana różnicy strumienia cieplnego pomiędzy badaną próbką, a próbką odniesienia, wywołana przemianą cieplną w warunkach stałej lub narastającej temperatury. W trakcie pomiaru mierzy się energię elektryczną konieczną do utrzymania zerowej różnicy temperatur pomiędzy obydwoma próbkami. Jeśli w próbce badanej zachodzi np. przemiana egzotermiczna, to wówczas dostarczane jest do niej mniej ciepła by spełnić warunek jednakowej temperatury w obu próbkach [130]. Ilość wymienionego ciepła z otoczeniem rejestrowana jest w postaci krzywej DSC w funkcji temperatury lub czasu. Istotne jest, by próbka odniesienia miała niezmienną lub ściśle zdefiniowaną pojemność cieplną w badanym zakresie temperatur. Różnicowa kalorymetria skaningowa wykorzystywana jest do analizy przejść fazowych badanych substancji, wyznaczania

temperatur przemian fazowych, pojemności cieplnych i innych funkcji termodynamicznych tj. entalpii i entropii [131]. Technika ta jest szeroko stosowana w analizie materiałów polimerowych, kompozytowych, jak również w analizie leków.

4.8. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego XRD

Technika rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (z ang. *X-ray diffraction*, XRD) jest jedną z podstawowych metod analizy materiałów stałych o budowie periodycznej, głównie kryształów. Metoda ta opiera się na pomiarze dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na ciele stałym w myśl prawa Bragga (równanie 18), według którego promieniowanie X padając na kryształ pod kątem θ zostaje odbite od poszczególnych płaszczyzn sieciowych odległych od siebie o odległość międzypłaszczyznową (d). Wzmocnienie interferencji następuje, gdy różnica dróg optycznych równa się całkowitej wielokrotności długości fali (λ) [111].

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{18}$$

Do pomiarów dyfrakcji służą dyfraktometry rentgenowskie, zbudowane z 3 podstawowych elementów: źródła promieniowania X, goniometru i detektora. W wyniku analizy otrzymuje się widma dyfrakcyjne tzw. dyfraktogramy, będące zależnością intensywności refleksów dyfrakcyjnych w funkcji odległości międzypłaszczyznowej d lub kąta odbicia 2θ. Widmo dyfrakcyjne jest charakterystyczne dla danego materiału i stanowi tzw. „odcisk palca", pozwalający na identyfikację jakościową. Z kolei intensywność pasm na widmie XRD może dostarczyć informacji o składzie ilościowym próbki. Dyfrakcja promieniowania X służy przede wszystkim do analizy struktury krystalograficznej materiału tj. do wyznaczania parametrów komórki elementarnej i grupy przestrzennej [132]. Techniką XRD bada się głównie materiały krystaliczne np. minerały, leki, stopy metali, polimery, jak również mieszaniny ciał krystalicznych z fazami amorficznymi np. materiały kompozytowe złożone z krystalicznej fazy polimerowej i amorficznej fazy krzemionkowej [133]. Metodą XRD z powodzeniem badane są mezoporowate materiały krzemionkowe o uporządkowanej strukturze typu MCM-41, które w zakresie małych kątów dają charakterystyczne refleksy. Dane z dyfraktogramu mogą posłużyć nie tylko do identyfikacji tego typu materiałów, ale również mogą

być wykorzystane do określenia wielkości i grubości porów [134]. Do zalet metody XRD należą: szybkość analizy, brak destrukcji próbki, a także stosowanie niewielkich ilości materiału do badań.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

5. CEL PRACY

W 2010 roku w Zakładzie Adsorpcji Wydziału Chemii UMCS zaproponowano nową metodę otrzymywania kompozytów polimerowo-krzemionkowych opartą na pęcznieniu porowatego polimeru w prekursorze krzemionki, a następnie jego transformacji do żelu krzemionkowego w środowisku wodnym o danym pH [96]. Wykorzystanie zjawiska pęcznienia umożliwiło otrzymanie kompozytów polimerowo-krzemionkowych o unikalnych właściwościach, m.in. o dużej porowatości, wysokim rozproszeniu krzemionki w całej objętości ziarna i regularnej, sferycznej morfologii ziaren. Wyniki otrzymane przez moich poprzedników stanowią podstawę moich obecnych prac badawczych oraz były punktem wyjścia do kontynuacji tematu obejmującego syntezę, modyfikację, charakterystykę i zastosowanie kompozytów polimerowo-krzemionkowych i żeli krzemionkowych powstałych w wyniku kalcynacji kompozytów otrzymanych *metodą pęcznienia*. Do badań nad tym tematem skłania też mnogość czynników mających wpływ na właściwości kompozytów nowego typu.

Realizacja tak szerokiego tematu była wieloetapowa i obejmowała wiele zagadnień, z tego względu, wydzielono kilka celów pośrednich, które zdefiniowano poniżej:

- zbadanie procesu pęcznienia porowatego polimeru Amberlite XAD7 w ciekłym i gazowym prekursorze żelu krzemionkowego;
- zbadanie wpływu rodzaju użytej matrycy polimerowej na strukturę uzyskanych kompozytów polimerowo-krzemionkowego i produktów ich wysokotemperaturowej obróbki (żeli krzemionkowych);
- zbadanie wpływu dodatku fazy krzemionkowej do usieciowanej matrycy polimerowej na wybrane właściwości fizykochemiczne uzyskanego kompozytu tj. zdolność do pęcznienia, wytrzymałość mechaniczną, rozszerzalność termiczną;
- zbadanie wpływu warunków syntezy, tj. podwyższonej temperatury i obecności substancji powierzchniowo czynnej oraz czynnika ekspandującego sieć polimeru na właściwości fizykochemiczne otrzymanych kompozytów polimerowo-krzemionkowych i żeli krzemionkowych;

- zbadanie wpływu obecności fazy krzemionkowej lub prekursora krzemionkowego na szybkość desorpcji substancji aktywnej z usieciowanego polimeru.

W toku badań prowadzących do realizacji wyznaczonych celów wykorzystano szereg zaawansowanych instrumentalnych metod badawczych, m.in. niskotemperaturową sorpcję azotu, skaningową i transmisyjną mikroskopię elektronową, mikroskopię optyczną, mikroskopię sił atomowych, spektroskopię czasu życia pozytonów, termograwimetrię, dyfrakcję promieni rentgenowskich, profilometrię optyczną i spektroskopię w podczerwieni FT-IR ATR.

6. PREPARATYKA BADANYCH MATERIAŁÓW

W niniejszej pracy porowate polimery to materiały kluczowe, ponieważ zostały wykorzystane zarówno jako matryce w syntezie kompozytów polimerowo-krzemionkowych i materiałów krzemionkowych, ale także same były przedmiotem różnorodnych badań fizykochemicznych. Dlatego, wstępne przygotowanie tych materiałów do dalszej pracy jest niezwykle ważne.

W toku badań wykorzystano handlowo dostępne, porowate żywice polimerowe typu Amberlite XAD7HP, XAD4 i XAD16 (Rohm & Haas Co.). Oryginalnie, polimery te dostarczane są w postaci nierozpuszczalnych, nieprzeźroczystych, białych mikrosfer (ziaren), dodatkowo w przypadku XAD7HP są one nasączone chlorkiem sodu (czynnik konserwujący) [135-137]. Przed użyciem, ziarna wszystkich polimerów bardzo dokładnie przemyto kilkoma litrami wody redestylowanej w celu usunięcia soli (zgodnie z zaleceniami producenta). Aby potwierdzić całkowite wymycie jonów chlorkowych z XAD7HP, wykonano próbę z azotanem srebra na pobranym przesączu. Umyte polimery suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 80°C przez 12 godzin i przechowywano w szczelnie zamkniętych pojemnikach w temperaturze pokojowej. Tak przygotowane ziarna polimerowe oznaczono symbolami XAD7 (Amberlite XAD7HP), XAD4 (Amberlite XAD4) i XAD16 (Amberlite XAD4).

6.1. Synteza kompozytów polimerowo-krzemionkowych i materiałów krzemionkowych metodą pęcznienia

W klasycznej syntezie kompozytów polimerowo-krzemionkowych *metodą pęcznienia* można wyróżnić dwa główne etapy. Pierwszy polega na nasączeniu ziaren porowatej matrycy polimerowej prekursorem żelu krzemionkowego. Drugi obejmuje procesy hydrolizy zastosowanego prekursora oraz formowanie się sieci żelu krzemionkowego. Oba te procesy zachodzą we wnętrzu ziaren polimeru w wyniku wystawienia ich na działanie wybranego katalizatora regulującego pH środowiska. Usunięcie fazy polimerowej w trakcie wysokotemperaturowej obróbki w obecności tlenu prowadzi do uzyskania porowatego żelu krzemionkowego, który zachowuje kulistą morfologię ziaren matrycy.

We wszystkich przeprowadzonych syntezach materiałów kompozytowych zastosowano tetraetoksysilan (TEOS 98%, Sigma Aldrich) jako prekursor krzemionki. TEOS wprowadzono do przygotowanych porcji polimerów wykorzystując ich zdolność do pochłaniania rozpuszczalników. Prekursor dodawano do porcji polimeru tak, aby w całości został pochłonięty przez ziarna (bez nadmiaru cieczy ponad złożem). Ilości wprowadzonego TEOS-u w przeliczeniu na 1 g suchego polimeru wynoszą odpowiednio: 1,3 g TEOS-XAD4, 2 g TEOS-XAD7 oraz 2,1 g TEOS-XAD16. Ziarna polimeru nasączone prekursorem pozostawiono w temperaturze pokojowej w szczelnie zamkniętych pojemnikach przez 1 godzinę. Następnie próbki wprowadzono do wcześniej przygotowanego roztworu HCl (POCH) o stężeniu 2 $mol \cdot dm^{-3}$ z zachowaniem następującej proporcji 15 ml roztworu HCl/1g ziaren polimeru nasączonego w TEOS. Ziarna zanurzone w kwasie solnym pozostawiono na 24 godziny w temperaturze pokojowej bez mieszania, a następnie przesączano je na lejku Schotta, przemyto wodą dejonizowaną i suszono w suszarce próżniowej w temperaturze 100°C przez 12 godzin. Otrzymane próbki to kompozyty polimerowo-krzemionkowe, które oznaczono symbolami **X4-Si**, **X7-Si** i **X16-Si,** w których numer wskazuje na rodzaj zastosowanej do syntezy matrycy tj. XAD4, XAD7 i XAD16. Dla każdego kompozytu grawimetrycznie oznaczono zawartość SiO_2 i wyniosła ona odpowiednio 19%, 25% i 9% dla próbek X4-Si, X7-Si i X16-Si.

Wydzieloną część z każdej próbki poddano kalcynacji w powietrzu w temperaturze 550°C przez 12 godzin (z tempem grzania 1°C/min do osiągnięcia temperatury 550°C). Materiał pozostały po procesie wygrzewania to czysty żel krzemionkowy bez fazy organicznej. Uzyskane materiały oznaczono w następujący sposób: **Si-4** (SiO_2 otrzymany po kalcynacji kompozytu X4-Si), **Si-7** (SiO_2 otrzymany po kalcynacji kompozytu X7-Si), i **Si-16** (SiO_2 otrzymany po kalcynacji kompozytu X16-Si).

6.2. Synteza materiałów kompozytowych modyfikowana temperaturowo

6.2.1. Synteza kompozytów z transformacją w podwyższonej temperaturze (80°C)

Syntezę kompozytów z transformacją w podwyższonej temperaturze przeprowadzono analogicznie do tej opisanej poprzednio z tą różnicą, że roztwór kwasu solnego ogrzano do temperatury 80°C. Przebieg syntezy był następujący: matrycę polimerową XAD7 nasączono tetraetoksysilanem w ilości 2 g TEOS/1 g XAD7. Następnie próbkę odstawiono na 1 godzinę w temperaturze pokojowej w szczelnie zamkniętym pojemniku. Do 200 ml HCl o stężeniu 2 mol·dm^{-3} ogrzanego do temperatury 80°C wsypano nasączony TEOS-em polimer (15 ml roztworu HCl/1 g nasączonych ziaren polimeru), mieszając ogrzewano próbkę przez 2 godziny. Mieszaninę pozostawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej. Uzyskany po tym czasie materiał polimerowo-krzemionkowy odsączono na lejku Schotta, przemyto wodą dejonizowaną i wysuszono w 100°C przez 12 godz. w suszarce próżniowej. Próbkę kompozytową oznaczono symbolem **X7-SiT**, a żel krzemionkowy otrzymany po kalcynacji w powietrzu w temperaturze 550°C przez 12 godzin (z przyrostem 1°C/min do osiągnięcia temperatury 550°C) oznaczono **Si-7T**.

6.2.2. Synteza kompozytów z wprowadzaniem prekursora powyżej temperatury zeszklenia polimeru (*Tg*) z transformacją w temperaturze pokojowej

Klasyczną metodę syntezy kompozytów zmodyfikowano także na etapie wprowadzania prekursora żelu krzemionkowego. W tym przypadku, ziarna XAD7 zalano nadmiarem TEOS-u (3,8 g TEOS/1 g XAD7) i mieszając ogrzano mieszaninę powyżej temperatury zeszklenia polimeru tj. do temperatury 150°C. W tych warunkach próbkę pozostawiono na 3 godziny. Następnie, materiał odsączono i odmyto z nadmiaru TEOS-u przy użyciu etanolu (99,8%, POCH) (20 ml etanolu/1 g XAD7 nasączonego TEOS-em). Dalej z próbką postępowano analogicznie jak podczas syntezy kompozytów metodą standardową. XAD7

nasączony prekursorem przeniesiono do roztworu HCl o stężeniu 2 mol·dm^{-3} (15 ml roztworu HCl/1 g nasączonych ziaren polimeru) i pozostawiono na 24 godz. w temperaturze pokojowej. Po tym czasie próbkę kompozytu odmyto i wysuszono w 100°C przez 12 godz. pod próżnią. Tak otrzymany materiał oznaczono symbolem **X7-SiTg**, a uzyskaną w wyniku kalcynacji krzemionkę oznaczono **Si-7Tg**.

6.3. Synteza kompozytów w obecności substancji modyfikujących

6.3.1. Synteza z dodatkiem substancji rozluźniającej sieć polimeru

Syntezę kompozytu polimerowo-krzemionkowego przeprowadzono także w obecności substancji rozluźniającej sieć polimeru tzw. ekspandera. W tym celu jako modyfikatora użyto olej silikonowy DC550 (Polifenylmetyldimetylosiloksan DC550, Serva). W pierwszej kolejności sporządzono roztwór TEOS-u w oleju silikonowym przez zmieszanie tych składników w stosunku objętościowym 3:1. Następnie przygotowanym roztworem nasączono ziarna XAD7 w ilości 2 g roztworu/1 g polimeru i pozostawiono do kondycjonowania w temperaturze pokojowej na 3 doby. Po tym czasie materiał przeniesiono do roztworu HCl o stężeniu 2 mol·dm^{-3} (z zachowaniem następującej proporcji: 15 ml roztworu HCl/1 g nasączonych ziaren polimeru) i zostawiono na kolejne 3 doby. Próbkę odsączono, wysuszono, przepłukano bezwodnym etanolem (3 porcje po 30 ml) i acetonem (99,5%, POCH) (3 porcje po 30 ml) oraz wysuszono w 100°C przez 12 godz. pod próżnią. Próbkę kompozytu oznaczono **X7-SiE**, a materiał krzemionkowy otrzymany w wyniku kalcynacji (w powietrzu w temperaturze 550°C przez 12 godzin z przyrostem 1°C/min do osiągnięcia temperatury 550°C) oznaczono symbolem **Si-7E**.

6.3.2. Synteza z dodatkiem surfaktantu CTAB

Klasyczną metodę syntezy kompozytów zmodyfikowano także na etapie transformacji prekursora żelu krzemionkowego, poprzez dodatek substancji powierzchniowo czynnej do roztworu katalizatora. Jako substancję czynną zastosowano bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB, Sigma-Aldrich), który używany jest w syntezie uporządkowanych materiałów krzemionkowych typu MCM-41 [138]. W syntezie wykorzystano dwa prekursory żelu krzemionkowego

tj. tetraetoksysilan oraz tetrabutoksysilan (TBOS, 98% Sigma Aldrich). Oba odczynniki to ciecze należące do grupy alkoksysilanów różniące się między sobą podstawnikami: TBOS $(CH_3CH_2CH_2CH_2O)_4Si$ i TEOS $(CH_3CH_2O)_4Si$ oraz właściwościami fizycznymi tj. gęstość, temperatura wrzenia, współczynniki załamania światła [139, 140]. Co istotne różny był czas transformacji prekursorów do żelu krzemionkowego, w przypadku TBOS-u jest on znacznie dłuższy niż dla TEOS-u [141]. Syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych przy użyciu tych prekursorów przeprowadzono w roztworze kwasu solnego lub roztworze NH_4OH (25%, POCH).

6.3.2.1. Synteza z wykorzystaniem TEOS-u jako źródła krzemionki

a) Środowisko zasadowe - mała ilość surfaktantu

Ziarna XAD7 nasączone tetraetoksysilanem (2 g TEOS/1 g XAD7) kondycjonowano przez 2 doby w szczelnie zamkniętym pojemniku w temperaturze pokojowej. Jednocześnie przygotowano wodny roztwór CTAB o temperaturze 40°C, do którego dodano roztwór NH_4OH, jako katalizatora reakcji. Ziarna XAD7 z TEOS-em przeniesiono do roztworu surfaktantu i całość intensywnie mieszano. Skład molowy powstałej mieszaniny reakcyjnej $CTAB/TEOS/NH_4OH/H_2O$ wynosił odpowiednio 0,0066:0,048:0,558:6,67. Zastosowane proporcje molowe reagentów zostały zmodyfikowane, na potrzeby syntezy, w stosunku do znanej w literaturze procedury otrzymywania materiałów krzemionkowych MCM-41 opisanej przez Grün'a i współpracowników [142]. W krótkim czasie (ok. 40 sekund) po zanurzeniu ziaren roztwór zmienił zabarwienie na biało-mleczne. Układ mieszano przez 30 min w temperaturze 40°C. Powstałą suspensję pozostawiono na 72 godz. w temperaturze pokojowej bez mieszania, a dwie frakcje materiału różniące się wielkością ziaren odsączono na nylonowym sicie (0,15 mm), umyto wodą dejonizowaną i wysuszono w 100°C przez 12 godz. w suszarce próżniowej Kompozyt polimerowo-krzemionkowy w postaci ziaren oznaczono symbolem **X7-TeZ-I.** Obie frakcje – drobną (pył) oraz kompozyt (sferyczne cząstki) X7-TeZ-I ogrzewano w powietrzu w temperaturze 550°C przez 12 godzin (z przyrostem 1°C/min do osiągnięcia temperatury 550°C). Materiał w postaci ziaren o średnicy ok. 0,2 mm, otrzymany po kalcynacji kompozytu oznaczono **Si7-TeZ-I,** natomiast

drobnoziarnistą frakcję krzemionki o średnicy ziaren ok. 0,01 mm oznaczono **MCM-TeZ-I.**

b) Środowisko zasadowe - duża ilość surfaktantu

Materiały podobne do tych opisanych poprzednio otrzymano z mieszaniny reakcyjnej, w której stosunek molowy wyniósł 0,00825:0,048:0,558:6,67 dla CTAB/TEOS/NH_4OH/H_2O. Pozostałe parametry i warunki syntez pozostawiono bez zmian. Otrzymane próbki nazwano odpowiednio **X7-TeZ-II** (kompozyt polimerowo-krzemionkowy), **Si7-TeZ-II** (ziarna krzemionki uzyskane po kalcynacji X7-TeZ-II) oraz **MCM-TeZ-II** (drobnoziarnista frakcja krzemionki).

c) Środowisko kwasowe - mała ilość surfaktantu

Próbki otrzymane w środowisku kwasowym otrzymano w analogiczny sposób do opisanych w podpunkcie (a) („Środowisko zasadowe - mała ilość surfaktantu”) z tą różnicą, że zamiast wodorotlenku amonowego użyto kwasu solnego tak, by stosunek reagentów wyniósł 0,0066:0,048:0,558:6,67 dla CTAB/TEOS/HCl/H_2O. Otrzymane próbki oznaczono (zmieniając symbol Z na K) - **X7-TeK-I** (kompozyt polimerowo-krzemionkowy), **Si7-TeK-I** (ziarna krzemionki uzyskane po kalcynacji X7-TeK-II) oraz **SBA-TeK-I** (drobnoziarnista frakcja krzemionki).

6.3.2.2. Synteza z wykorzystaniem TBOS-u jako źródła krzemionki

a) Środowisko zasadowe

Syntezę kompozytu polimerowo-krzemionkowego z wykorzystaniem TBOS-u jako źródła krzemionki przeprowadzono w podobny sposób do tej opisanej w punkcie (a) („Środowisko zasadowe - mała ilość surfaktantu”). Skład molowy tej mieszaniny reakcyjnej został zachowany i wynosił odpowiednio 0,0066:0,048:0,558:6,67 dla CTAB/TBOS/NH_4OH/H_2O. Po dodaniu ziaren XAD7 nasączonych TBOS-em do roztworu wodnego surfaktantu, mieszaninę intensywnie mieszano w 40°C przez 3 godziny. Początkowo ziarna nasączonego polimeru pływały na powierzchni roztworu i dopiero po ok. godzinie zaczęły opadać na dno naczynia, a roztwór zmienił zabarwienie na lekko mleczne. Po pozostawieniu mieszaniny na 72 godz. w temperaturze pokojowej, uzyskano mleczną suspensję.

Dalsza procedura filtracji i kalcynacji próbek pozostała bez zmian. W wyniku niniejszej syntezy otrzymano trzy materiały: kompozyt polimerowo-krzemionkowy, który oznaczono - **X7-TbZ-I**, ziarna krzemionki **Si7-TbZ-I** (uzyskane po kalcynacji X7-TbZ-I) oraz frakcję krzemionki o drobnych cząstkach - **MCM-TbZ-I**.

b) Środowisko kwasowe

W podobny sposób, do opisanego powyżej przeprowadzono syntezę materiałów z udziałem TBOS-u i CTAB-u w środowisku kwasowym. Mieszanina reakcyjna zawierała nieco zmniejszone ilości surfaktantu i prekursora, a jej skład molowy był następujący 0,0014:0,0048:0,522:6,36 dla CTAB/TBOS/HCl/H_2O. Nasączone TBOS-em ziarna umieszczono w roztworze (ogrzanym do temp. 40°C), katalizatora z surfaktantem, zamieszano i pozostawiono na 5 dni w temperaturze pokojowej. Początkowo ziarna polimeru nasączonego prekursorem unosiły się przy powierzchni roztworu tworząc oddzielną warstwę, ale po dobie zaczęły one opadać na dno naczynia. Po 5 dobach wszystkie ziarna polimeru były na dnie naczynia, a dodatkowo pojawił się biały materiał o drobnych cząstkach. Procedury filtracji i kalcynacji przeprowadzono analogicznie do tych opisanych wcześniej. W wyniku syntezy otrzymano trzy materiały: kompozyt polimerowo-krzemionkowy oznaczony - **X7-TbK-I**, ziarna krzemionki - **Si7-TbK-I (**uzyskane po kalcynacji X7-TbK-I) oraz drobnoziarnistą frakcję krzemionki - **SBA-TbK-I**.

6.4. Synteza kompozytów zawierających lek

6.4.1. Kompozyty zawierające diklofenak sodu

Kompozyt typu polimer-lek-TEOS otrzymano poprzez nasączenie ziaren polimeru XAD7 alkoholowym roztworem diklofenaku sodu (Dikl, Sigma-Aldrich), który sporządzono przez rozpuszczenie 50 mg soli diklofenaku w 1 ml bezwodnego etanolu (99,8% EtOH POCH). Tak przygotowaną próbkę pozostawiono do kondycjonowania na 3 godziny, a następnie suszono w suszarce próżniowej w 55°C przez 8 godz. Procedurę nanoszenia leku powtórzono trzykrotnie aż do momentu, gdy zawartość leku w polimerze osiągnęła 32%. Otrzymany materiał oznaczono symbolem **XAD7+Dikl**. Część próbki zmodyfikowano poprzez nasączenie jej tetraetoksysilanem (1,7 g TEOS/1 g XAD7+Dikl), po czym próbkę umieszczono

w eksykatorze nad parami powstałymi nad roztworem HCl o stężeniu 2 mol·dm^{-3} (temp=25°C, p=1 atm.) na 24 godz. w celu transformacji prekursora do żelu krzemionkowego. Użycie katalizatora w formie gazowej, było podyktowane ochroną zaadsorbowanego leku przed wymywaniem, gdyż diklofenak sodu cechuje bardzo dobra rozpuszczalność w roztworach wodnych (50 mg/ml H_2O) [143]. Po danym czasie próbkę wysuszono w warunkach próżniowych w 55°C przez 16 godz. i oznaczono jako **XAD7+Dikl+SiO_2** (zawartość leku w otrzymanej próbce wynosiła 12%).

6.4.2. Kompozyty zawierające naproksen

Analogicznie do opisanej wcześniej procedury przygotowano kompozyt XAD7-naproksen. Materiał XAD7 nasączono alkoholowym roztworem naproksenu (Nap, Sigma-Aldrich) sporządzonym przez rozpuszczenie 27 mg leku w 1 ml bezwodnego etanolu. Tak przygotowaną próbkę pozostawiono do kondycjonowania na 3 godziny, a następnie suszono w suszarce próżniowej w 55°C przez 8 godz. Całą procedurę powtórzono trzykrotnie tak, aby zawartość leku w polimerze wyniosła 15%. Próbkę oznaczono jako **XAD7+Nap**. Część próbki zmodyfikowano, poprzez nasączenie jej tetraetoksysilanem (wprowadzono 1,46 g TEOS/1 g XAD7+Nap) i oznaczono jako **XAD7+Nap+TEOS**. Materiał ten przechowywano w szczelnie zamkniętym pojemniku.

7. METODYKA BADAŃ

7.1. Pęcznienie polimerów

a) Metoda objętościowa z wykorzystaniem mikroskopii optycznej

Pęcznienie polimerów XAD7, XAD4 i XAD16 w TEOS-ie określono przy użyciu metody objętościowej (pośredniej mikroskopowej) opisanej w Rozdz. 1.5 wykorzystując do pomiarów mikroskop optyczny (MA200 M, Nikon, Japonia). Zmierzono średnice, które posłużyły do obliczenia objętości 10 reprezentatywnych ziaren suchych oraz ziaren nasączonych w tetraetoksysilanie (wynik uśredniono). Stopień pęcznienia (SD_v%) polimerów w TEOS-ie obliczono z zależności (1).

Kinetykę pęcznienia polimeru XAD7 w ciekłym TEOS-ie badano przy użyciu ww. mikroskopu optycznego. W tym celu na trzy reprezentatywne ziarna XAD7 o zbliżonej wielkości (d=0,5 mm) nakroplono TEOS i natychmiast rozpoczęto rejestrowanie (co 1 s) zmian wielkości ziaren. Na podstawie uzyskanych danych przy użyciu równania (1), obliczono wielkości stopnia pęcznienia (SD_v%) polimeru w TEOS-ie w zależności od czasu pomiaru. Metodą podobną do tej opisanej powyżej, przeprowadzono pomiary tempa pęcznienia i stopnia pęcznienia polimeru XAD7 w parach TEOS-u. Zbiór ziaren polimeru o zbliżonej średnicy (0,62–0,72 mm) umieszczono na szkiełku podstawowym nad naczyniem napełnionym ciekłym tetraetoksysilanem (temp=25°C, p=1 atm.), a całość przykryto szalką Petriego. W powyższych warunkach w obrębie próbki następowało przejście tetraetoksysilanu w stan pary. Na skutek pochłaniania przez ziarna polimeru wytworzonych w jego otoczeniu par TEOS-u obserwowano stopniowy wzrost ich średnic. Zmiany wielkości ziaren rejestrowano przy użyciu mikroskopu optycznego, co 10 s aż do ustalenia równowagi (6 godz.). Uzyskane wyniki posłużyły do obliczenia stopnia pęcznienia (równanie 1) XAD7 w parach TEOS-u.

b) Metoda grawimetryczna

Proces pęcznienia polimeru w parach TEOS-u zbadano także metodą grawimetryczną według procedury opisanej w Rozdz. 1.5. Zbiór ziaren XAD7 o znanej masie, umieszczono w eksykatorze wypełnionym parami TEOS (temp=25°C, p=1 atm.). Następnie, w ustalonych odstępach czasu próbkę polimeru

wyjmowano z par i ważono przy pomocy mikrowagi (Radwag AS/220/C/2). Pomiar prowadzono do czasu osiągnięcia przez polimer stałej masy (stan równowagi). W pomiarze grawimetrycznym ustalenie równowagi trwało znacznie dłużej niż w pomiarze objętościowym (336 godz.), z tego względu czas pęcznienia z pomiarów grawimetrycznych został przeliczony proporcjonalnie do czasu z pomiarów objętościowych.

c) <u>Metoda grawimetryczna połączona ze spektroskopią czasu życia pozytonów PALS</u>

Próbkę polimeru XAD7 umieszczono w specjalnym naczynku (z otworami w wieczku i denku) na mikrowadze. Od dołu zapewniono przepływ par TEOS-u, który był ogrzany do 60°C. Rejestrowano zmiany masy w trakcie pęcznienia i jednocześnie dokonywano pomiarów PALS. Źródło pozytonów umiejscowiono w środku pojemnika z próbką, dwa detektory umieszczono naprzeciwko siebie po bokach pojemnika.

d) <u>Metoda termodesorpcji w ciekłym *n*-heptanie</u>

Zdolność i różnice w pęcznieniu polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si określono poprzez termiczną desorpcję rozpuszczalnika pod ciśnieniem atmosferycznym. Przed pomiarem materiały odgazowywano w celu ułatwienia wnikania ciekłego adsorbatu w pory. Próbki w postaci past przygotowano poprzez dodanie nadmiaru ciekłego *n*-heptanu (POCH cz.d.a) do suchych adsorbentów, które następnie umieszczono w stożkowych tyglach platynowych. Pomiar prowadzono za pomocą aparatu Derivatograph C (MOM, Węgry), stosując program quasi-izotermiczny z szybkością ogrzewania próbki 3°/min w zakresie ogrzewania liniowego. Zgodnie ze specyfiką programu grzania Q-TG w aparacie w trakcie intensywnej zmiany masy próbki temperatura była utrzymywana na stałym poziomie.

7.2. Rozszerzalność termiczna

Rozszerzalność termiczną polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si zbadano poprzez pomiar zmian wielkości porów w zakresie temperatur od (-180°C) do 200°C metodą spektroskopii czasów życia pozytonów. Pomiar każdego widma prowadzono

w próżni (<10^{-4} Pa) przez 20 godzin, aby uzyskać liczbę zliczeń w widmie (> $1,5\times10^{7}$) wymaganą do wiarygodnej analizy numerycznej.

7.3. Wytrzymałość mechaniczna

Wytrzymałość mechaniczną wybranych materiałów zbadano przy użyciu maszyny Zwick Roell Z2.5 (Niemcy). W tym celu serię pojedynczych suchych ziaren polimeru XAD7, a także tych samych ziaren nasączonych ciekłym TEOS-em umieszczono pomiędzy talerzami aparatu. Materiał ściskano poprzez przesuwanie/zbliżanie talerzy aparatu z prędkością 1 mm/min i jednocześnie rejestrowano krzywe naprężenia w funkcji odkształcenia. Podobny pomiar przeprowadzono dla kompozytu X7-Si i polimeru z tą różnicą, że talerze aparatu przesuwano z prędkością 5 mm/min. Pomiar powtórzono pięciokrotnie, a uzyskane wyniki uśredniono.

7.4. Uwalnianie leków

Pomiary tempa desorpcji diklofenaku sodu i naproksenu do buforu fosforanowego o pH = 7,4 z próbek zawierających te substancje (tj. XAD7+Dikl, XAD7+Dikl+SiO_2, XAD7+Nap i XAD7+Nap+TEOS) przeprowadzono w stałej temperaturze 37°C na wytrząsarce poziomej z tempem mieszania 250 rpm/min. W tym celu naważki materiałów kompozytowych zawierające tą samą ilość leku tj. 64 mg diklofenaku sodu (XAD7+Dikl = 0,2 g i XAD7+Dikl+SiO_2 = 0,53 g) lub 30 mg naproksenu (XAD7+Nap = 0,24 g i XAD7+Nap+TEOS = 0,59 g) umieszczono w 50 ml buforu sporządzonego z wodnych roztworów Na_2HPO_4 i NaH_2PO_4 (Chempur cz.d.a.) i ogrzanego do temperatury 37°C. W określonych odstępach czasu pobierano po 5 ml roztworu i oznaczano spektrofotometrycznie (Spektrofotometr UV-Vis Varian-Carry 100 Bio, Australia) zawartość diklofenaku sodu przy długości fali 274 nm i naproksenu przy 330 nm. Każdorazowo pobraną do pomiaru ilość roztworu uzupełniano wyjściowym buforem ogrzanym do 37°C. Ilość zdesorbowanej substancji aktywnej do płynu akceptorowego (bufor fosforanowy) określono w oparciu o uprzednio sporządzone krzywe kalibracyjne.

8. ZASTOSOWANE METODY BADAWCZE

8.1. Porozymetria gazowa

Parametry charakteryzujące porowatości badanych materiałów uzyskano w oparciu o pomiary adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze (-196°C) przy wykorzystaniu aparatu pomiarowego ASAP 2405 (Micromeritics, Norcros, USA). Przed pomiarem badane próbki były odgazowane w temperaturze 80°C. Powierzchnię właściwą (S_{BET}) obliczono z liniowego równania BET [144] dla danych adsorpcyjnych z zakresu ciśnień względnych (p/p_0) od 0,05 do 0,25. W obliczeniach przyjęto, że powierzchnia siadania jednej cząsteczki N_2 na powierzchni badanych materiałów jest równa 16,2 $Å^2$. Całkowitą objętości porów (V_p) określono na podstawie wartości adsorpcji N_2 przy ciśnieniu względnym $p/p_0 = 0,985$. Rozkłady objętości porów względem ich średnicy (PSDs) obliczono przy użyciu metody BJH [145] z danych desorpcji azotu zakładając, że pory mają kształt cylindryczny.

8.2. Spektroskopia czasu życia pozytonów PALS

Do zbierania widm PALS wykorzystano standardowy spektrometr opóźnionych koincydencji typu „fast-slow" z detektorami scyntylacyjnymi wyposażonymi w kryształy BaF_2. Jako źródła pozytonu użyto izotop ^{22}Na. Zbierane co 10 min. widma analizowano za pomocą programu LT [146]. Założono istnienie pięciu składowych pochodzących z anihilacji: para-pozytu (p-Ps), swobodnych pozytonów i trzech frakcji orto-pozytu (o-Ps) uwięzionych w wolnych objętościach o różnej wielkości (tj. w przestrzeniach wewnątrz łańcucha w polimerze, mikroporach i mezoporach). Wartość średniego czasu życia p-Ps została ustalona na $\tau_1 = 125$ ps obserwowaną w próżni, która jest zwykle zachowywana w organicznych ciałach stałych. Średni czas życia niezwiązanych pozytonów był stabilny ($\tau_2 \approx 417$ ps) podczas całego eksperymentu.

8.3. Obrazowanie mikroskopowe

Informacje o topografii i morfologii powierzchni badanych materiałów pozyskano w oparciu o mikrografie wykonane przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Quanta 3D FEG (USA) wykorzystując elektrony wtórne przy 5 i 30 kV. Przed pomiarem wszystkie próbki pokryto powłoką Au-Pd przy użyciu powlekarki wysokociśnieniowej.

Strukturę wewnętrzną materiałów obserwowano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego Titan 3, FEI Company (USA).

8.4. Profilometria optyczna

Badania chropowatości powierzchni próbek przeprowadzono przy użyciu profilometru optycznego Contour GT, Veeco (USA) wyposażonego w oprogramowanie Vision 64 ver. 5.41. Obszar skanowania próbki wynosił 62,5 μm × 46,9 μm przy rozdzielczości 640 × 480 pikseli.

8.5. Mikroskopia sił atomowych

Informacje dotyczące morfologii, ale także chropowatości materiałów uzyskano poprzez obserwacje przy użyciu mikroskopu siła atomowych NanoScope 171V, Veeco (USA) w temperaturze pokojowej stosując próbnik krzemowy i technikę SCANASIST-HR. Rozmiar skanowanej powierzchni wynosił 1 μm × 1 μm lub 0,5 μm × 1 μm, a rozdzielczość uzyskanego obrazu 512 × 512 pikseli. Do obróbki danych wykorzystano oprogramowanie WSxM5 Develope 8.2.

8.6. Spektroskopia FT-IR ATR

Analizę składu chemicznego próbek przeprowadzono przy użyciu spektroskopu w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR) Nicolet 8700A (USA) metodą osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia ATR (z ang. *Attenuated Total Reflection*). Pomiar prowadzono zakresie od 4000 do 400 cm^{-1} z rozdzielczością 4 cm^{-1}.

8.7. Dyfraktometria rentgenowska XRD

Badania strukturalne i jakościową analizę faz krystalicznych wykonano dla sproszkowanych próbek przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PANalytical Empyrean, (Holandia) ze źródłem promieniowania CuKα, λ = 1,5418 Å.

9. OMÓWIENIE UZYSKANYCH WYNIKÓW

9.1. Pęcznienie polimerów

Wiadomym jest, że porowate usieciowane polimery wykazują zdolność do pęcznienia w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku. Zgodnie z teorią Flory'ego-Rehnera pęcznienie typu polimer-rozpuszczalnik to proces zachodzący w układzie dwóch faz i zależy od trzech czynników, a mianowicie: od zdolności mieszania się faz polimerowej i rozpuszczalnika, od typu oddziaływań (jonowe lub niejonowe), a także od stopnia elastyczności sieci [50]. Zatem zmiana całkowitej energii swobodnej pęcznienia ΔG_{tot} (19) jest sumą zmian energii trzech składowych związanych z efektem mieszania faz, oddziaływaniami elektrostatycznymi oraz elastycznością sieci polimeru (ΔG_{mix}, ΔG_{ion} i ΔG_{el}, odpowiednio) [58]:

$$\Delta G_{tot} = \Delta G_{mix} + \Delta G_{ion} + \Delta G_{el} \quad (19)$$

Ogólny zapis procesu pęcznienia w formie równania (19) jest z wielu powodów dużym uproszczeniem. Większość badań doświadczalnych dowodzi, że poszczególne składowe opisujące proces pęcznienia nie mogą być traktowane niezależnie [147]. Podejście Flory'ego-Rehnera jest atrakcyjne z praktycznego punktu widzenia, ponieważ pozwala przewidywać stopień pęcznienia na podstawie danych odnoszących się do struktury chemicznej polimeru, albo odwrotnie, na podstawie pomiarów stopnia pęcznienia polimeru można przewidywać, np. jego stopień usieciowania. W układach rzeczywistych polimer-rozpuszczalnik pęcznienie jest jednak procesem bardziej złożonym. Jedną z przyczyn trudności stosowania modelu Flory-ego-Rehnera lub jemu podobnych jest niejednorodność fazy polimerowej i niespełnienie podstawowych założeń modelu, np. tego o stałości wymiaru segmentów pomiędzy węzłami sieci lub uniwersalności oddziaływań w całej objętości matrycy polimerowej [147]. Istotną rolę w niejednorodności polimeru odgrywa też obecność resztek małocząsteczkowych fragmentów sieci polimerowej pozostałych w wyniku niekompletnej polimeryzacji. Nandi i Winter prowadzili badania nad pęcznieniem polimerów częściowo usieciowanych i w oparciu o nie, zmodyfikowali teorię Flory'ego-Rehnera [148]. Według nich w strukturze takich polimerów można wyróżnić także „luźne" nieusieciowane

makrocząsteczki tworzące zol. W wyniku pęcznienia usieciowanego polimeru tworzy się układ trójfazowy złożony z sieci polimeru, zolu i rozpuszczalnika. Jednocześnie uznano, że pęcznienie jest efektem dwóch równocześnie zachodzących procesów tj. dyfuzji cząsteczek rozpuszczalnika do wnętrza sieci polimeru oraz dyfuzji wolnych makrocząsteczek polimeru do otoczenia (rozpuszczalnika). Oczywiście makrocząsteczki zolu jako dodatkowy czynnik entropowy wpływają na proces pęcznienia. Dlatego, wzrost ich stężenia w rozpuszczalniku zmniejsza różnicę potencjałów chemicznych w stosunku do cząsteczek w sieci polimeru, co powoduje zmniejszenie stopnia pęcznienia.

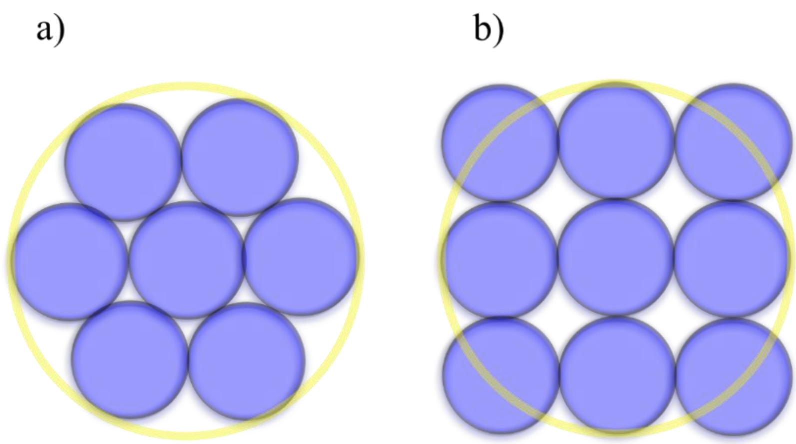
Zwiększenie objętości ziaren polimeru w wyniku ich nasiąkania wymaga użycia odpowiedniego rozpuszczalnika. Aby proces pęcznienia przebiegał stosunkowo łatwo, cząsteczki zastosowanego rozpuszczalnika muszą być odpowiednio małe, by szybko i bez przeszkód penetrować łańcuchy polimerowe oraz chemicznie kompatybilne z cząsteczkami polimeru, aby łatwo wnikać w łańcuchy sieci i je rozluźniać poprzez zmniejszenie sił kohezji [149]. Na przestrzeni wielu lat, badania procesu pęcznienia polimerów prowadzono z wykorzystaniem małocząsteczkowych rozpuszczalników takich, jak woda (szczególnie w przypadku badania pęcznienia hydrożeli), prostych alkoholi np. etanolu, propanolu oraz innych rozpuszczalników organicznych, np. cykloheksanu i heksanu, ksylenu, eteru, toluenu [150, 151]. Natomiast, niewiele jest doniesień literaturowych dotyczących pęcznienia usieciowanych polimerów w rozpuszczalnikach o złożonej budowie takich, jak silany czy ciecze wielkocząsteczkowe [152]. Wiedza ta jednak wydaje się być niezwykle istotna z punktu widzenia syntezy nowego typu kompozytów polimerowo-krzemionkowych, ponieważ proces pęcznienia usieciowanych polimerów można wykorzystać jako metodę wprowadzania prekursora krzemionkowego do ich wnętrza. Po raz pierwszy syntezę kompozytów polimerowo-krzemionkowych z wykorzystaniem zdolności polimerów do pęcznienia tzw. *metodą pęcznienia* zaproponowano w 2010 roku. W opisanym przypadku jako polimeru użyto porowatego Amberlitu XAD7HP, a jako czynnika spęczniającego, a zarazem prekursora krzemionki tetraetoksysilanu [96].

9.1.1. Pęcznienie żywic niejonowych

Na rynku istnieje wiele porowatych żywic niejonowych zróżnicowanych pod względem porowatości, które mogą stanowić komponent organiczny w kompozytach polimerowo-krzemionkowych uzyskiwanych z wykorzystaniem zdolności polimerów do pęcznienia w tetraalkoksysilanach. W oparciu o dotychczasową wiedzę i doświadczenie preparatywne w odniesieniu do tetraetoksysilanu (TEOS-u) należy przewidywać, że zdolność do pęcznienia polimeru będzie ściśle zależeć od natury chemicznej matrycy polimerowej i struktury wewnętrznej ziaren polimeru.

Szczególnie ciekawą grupą materiałów, które można wykorzystać w roli matryc polimerowych są usieciowane żywice niejonowe typu Amberlit XAD. Są one odpowiednimi materiałami do badań procesu pęcznienia, ze względu na ich dużą porowatość, dzięki której powierzchnia kontaktu rozpuszczalnika z siecią polimeru jest znacznie większa niż w przypadku nieporowatych materiałów, a to z kolei przyspiesza dyfuzję rozpuszczalnika do wnętrza ziaren i tym samym pęcznienie. Dodatkową zaletą tych materiałów jest sferyczny, regularny kształt ziaren. Dzięki temu wszelkie zmiany morfologiczne cząstek, głównie wzrost ich średnicy są łatwe do zarejestrowania. Jak opisano w Rozdziale 1.5 pęcznienie można określić bezpośrednią metodą objętościową w złożu w cylindrze lub pośrednią mikroskopową mierząc zmianę średnicy (po przeliczeniu objętości ziarna, metoda ta jest skuteczna tylko w przypadku regularnego kształtu ziarna) oraz metodą grawimetryczną. W przypadku pośredniej metody objętościowej (Rozdz. 1.5) sferyczny kształt ziaren zwiększa precyzję pomiaru i daje możliwie dokładne wyniki zmian objętości wybranego ziarna przed i po pęcznieniu. Pozwala to również na rejestrację zmian wielkości ziarna w czasie procesu pęcznienia. Metoda bezpośredniego pomiaru w złożu daje jedynie uśredniony wynik dla wielu ziaren. Ponadto, należy mieć na względzie różnice w upakowaniu sfer w cylindrze. Możliwe są dwa ułożenia o najgęstszym wypełnieniu przestrzeni, a mianowicie heksagonalne i proste regularne (sześcienne) (Rys. 8). Upakowanie heksagonalne skutkuje obecnością 26% wolnej przestrzeni międzyziarnowej w całkowitej objętości złoża, z kolei w konfiguracji sześciennej jest jej aż 48% [153]. Ułożenie sferycznych ziaren określa w pewnym stopniu ich wymiar. Cząstki o jednorodnych rozmiarach mają tendencję do wypełniania przestrzeni w sposób heksagonalny. Natomiast ułożenie cząstek, których rozmiary znacznie się różnią staje się bardziej chaotyczne. Pomiar

grawimetryczny, w którym rejestruje się zmiany masy polimeru przed i po pęcznieniu wymaga osuszenia ziaren z nadmiaru rozpuszczalnika. Proces osuszania jest mało powtarzalny i czasowo nieokreślony, co stanowi dużą niedogodność i w efekcie może prowadzić do niepewnych wyników.



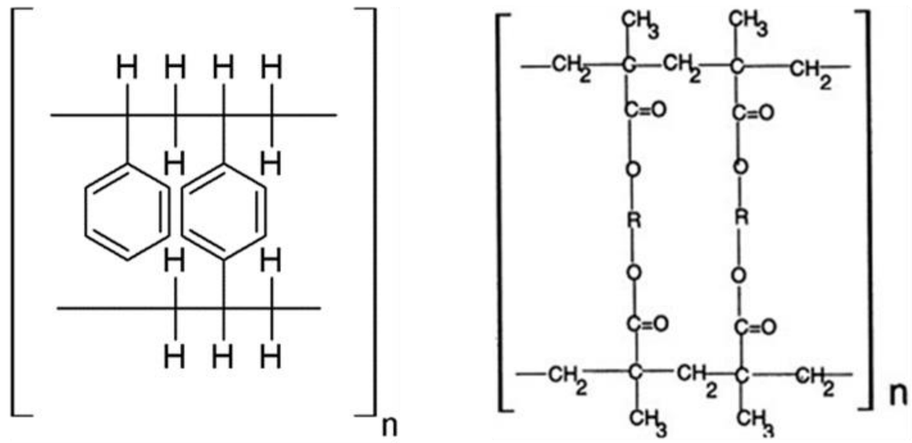
Rys. 8. Schemat 2D upakowania ziaren polimeru w złożu: układ heksagonalny (a), układ sześcienny (b)

Żywice niejonowe typu Amberlite XAD wydają się być idealnymi materiałami do syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych *metodą pęcznienia*. Poznanie i zrozumienie procesu ich pęcznienia w prekursorach krzemionkowych jest konieczne i stanowi wstępny etap badań nad otrzymywaniem i modyfikacją grupy kompozytów polimerowo-krzemionkowych pozyskiwanych w oparciu o *metodę pęcznienia*.

9.1.2. Pęcznienie żywic niejonowych typu Amberlite XAD w TEOS-ie

Do badań nad procesem pęcznienia porowatych usieciowanych polimerów w tetraetoksysilanie wyselekcjonowano handlowo dostępne żywice niejonowe tj. Amberlite XAD7HP, XAD4 i XAD16. Materiały te są zróżnicowane zarówno pod względem budowy chemicznej, jak i porowatości. Pomimo, że XAD4 i XAD16 to aromatyczne, niepolarne kopolimery styrenu i diwinylobenzenu (Rys. 9 a) parametry ich struktury wewnętrznej określone metodą niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu wskazują na duże różnice w ich porowatości (Tabela 2). Z kolei XAD7 to średnio polarny ester poliakrylowy (Rys. 9 b), który charakteryzuje się znacznie mniejszą, niż pozostałe dwa materiały porowatością (Tabela 2).

a) b)



Rys. 9. Struktura chemiczna polimerów typu Amberlit: niepolarnych XAD4/XAD16 (a) i średnio polarnego XAD7 (b)

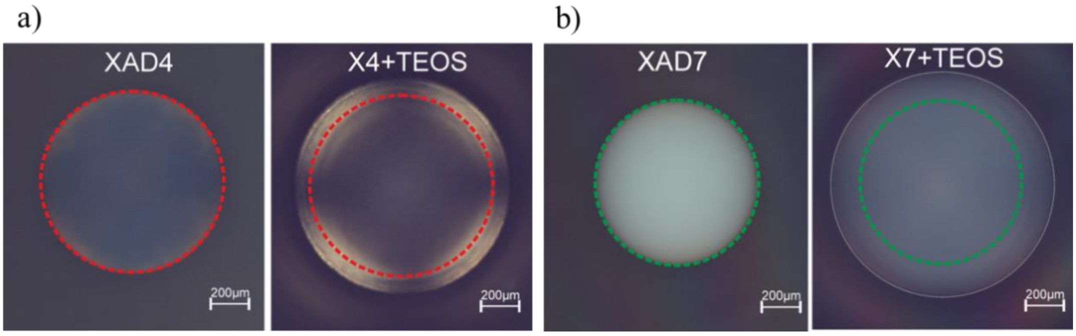
Tabela. 2. Parametry charakteryzujące porowatość polimerów XAD4, XAD16 i XAD7 uzyskane w oparciu o pomiary adsorpcji i desorpcji azotu w temperaturze -196°C oraz inne wybrane parametry fizykochemiczne podane przez producenta [154], które odgrywają istotną rolę w procesie sorpcji i pęcznienia

Parametr	XAD4	XAD16	XAD7
S_{BET} [m^2/g]	898	1000	458
V_p [cm^3/g]	1,27	1,96	0,56
D_{PSD} [nm]	11,6	24,0	3,8; 9,4
μ [D]	0,3	0,3	1,7
d [cm^3/g]	1,08	1,08	1,24

**S_{BET} – powierzchnia właściwa; V_p – całkowita objętość porów; D_{PSD} – średnica porów obliczona z desorpcyjnej gałęzi izotermy metodą BJH, wartości średnic odpowiadają pikom funkcji rozkładu objętości porów; μ – moment dipolowy; d – gęstość szkieletu.*

Już prosta metoda objętościowa zastosowana do określenia stopnia pęcznienia wymienionych polimerów w TEOS-ie wyraźnie wskazuje, że różnią się one istotnie

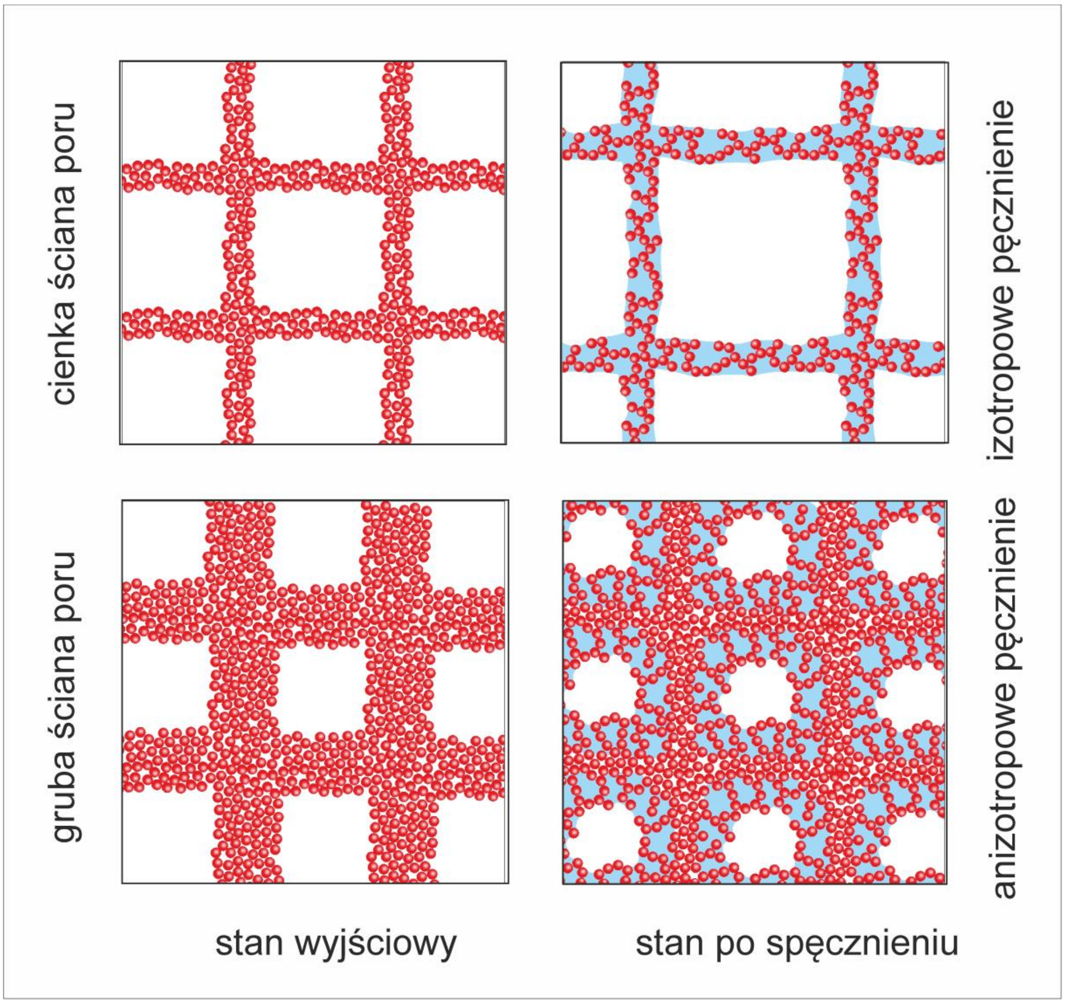
zdolnością do pochłaniania tego rozpuszczalnika. Dla XAD7 wyznaczony stopień pęcznienia SD_v% wynosi 130%, z kolei dla kopolimerów styrenowo-diwinylobenzenowych równy jest 20% w przypadku XAD4 i 30% dla XAD16 [10]. Dla tych samych materiałów polimerowych, stopień pęcznienia polimerów w ciekłym TEOS-ie określono także metodą objętościową, przy użyciu mikroskopu optycznego. Na Rys. 10 pokazano przykładowe zdjęcia z mikroskopu optycznego dla suchych i spęczniałych w ciekłym TEOS-ie polimerów XAD4 i XAD7. SD_v% wyznaczony w ten sposób wynosi 145%, 28% i 23% odpowiednio dla XAD7, XAD16 i XAD4.



Rys. 10. Obrazy z mikroskopu optycznego suchego i spęczniałego polimeru XAD4 (a), analogiczne obrazy dla polimeru XAD7 (b)

Na podstawie uzyskanych danych można wnioskować, że tetraetoksysilan jest dobrym środkiem spęczniającym, zwłaszcza w przypadku polimeru XAD7. Materiał ten pęcznieje w przybliżeniu pięć razy bardziej niż pozostałe dwa badane polimery. Może to wynikać przede wszystkim z podobnej budowy chemicznej XAD7 i TEOS-u. Produkty te bowiem są pochodnymi estrowymi związanymi z alifatycznymi podstawnikami, a takie podobieństwo chemiczne ułatwia wnikanie silanu w sieć polimeru. Dodatkowo Amberlite XAD7HP cechuje się większą gęstością szkieletową i mniejszą porowatością w porównaniu do pozostałych polimerów. Sugeruje to większą grubość ścian tego polimeru, a więc większą zdolność do pochłaniania rozpuszczalnika i wzrostu objętości. Wiadomym jest, że grubość ścian materiału jest istotna dla kinetyki procesu pęcznienia. Pęcznienie porowatego polimeru o cienkich ścianach i dużej porowatości, np. takiego jak XAD16 przebiega w sposób izotropowy osiągając niewielki stopień pęcznienia. Ściany porów pęcznieją bardzo szybko w całej swojej grubości. Droga dyfuzji rozpuszczalnika jest w tym przypadku stosunkowo krótka. W materiałach o grubych

ścianach i o średniej porowatości np. XAD7, pęcznienie ma charakter anizotropowy, a stopień pęcznienia jest znaczny. Mechanizm pęcznienia jest nieco inny niż w poprzednim przypadku. Pęcznienie grubych ścian prowadzi na początku procesu do niemal całkowitego ”zamknięcia” porów (Rys. 11). Efekt ten jest trudny do zaobserwowania w przypadku cienkich ścian porów, kiedy przestrzenie wewnątrz poru od samego początku się powiększają w związku ze wzrostem liniowym ścian we wszystkich kierunkach.



Rys. 11. Schemat pęcznienia porowatych polimerów o różnej grubości ścian: góra – polimer o cienkiej ścianie – pęcznienie izotropowe, dół – polimer o grubej ścianie – anizotropowe pęcznienie (czerwone kulki – polimer, niebieski obszar – TEOS) [155]

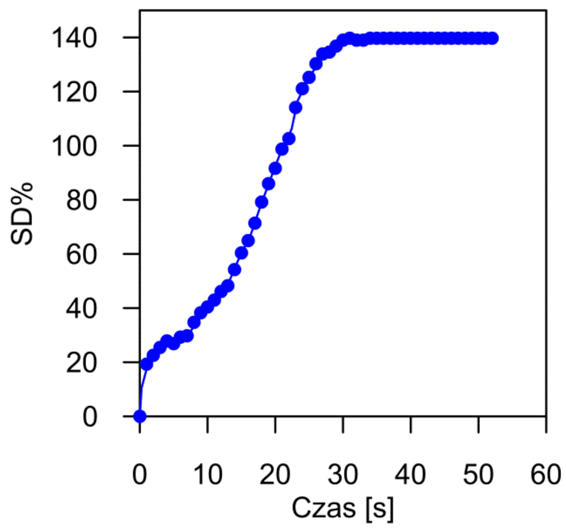
Ze względu na zaskakująco wysoki stopień pęcznienia polimeru XAD7 w tetraetoksysilanie, podjęto dalsze badania mające na celu bliższe poznanie tego interesującego zjawiska.

9.1.3. Pęcznienie polimeru XAD7 w TEOS-ie

Obok wspomnianych już czynników, tj. budowy chemicznej polimeru, charakteru rozpuszczalnika, jak i struktury porów polimeru, niezwykle istotnym parametrem wpływającym na proces pęcznienia jest stan fizyczny zastosowanego do spęczniania medium. W ciekłym rozpuszczalniku następuje całkowite zapełnienie porów tuż po ich zalaniu, czyli czas pęcznienia jest czasem wnikania rozpuszczalnika w sieć polimeru. Tak więc mechanizm i przebieg pęcznienia danego materiału w fazie ciekłej są inne, niż w fazie gazowej tego samego rozpuszczalnika [156]. Dlatego też, celowe jest przeprowadzenie badań nad pęcznieniem polimeru XAD7 w tetraetoksysilanie będącym w różnym stanie fizycznym.

Pęcznienie polimeru XAD7 w ciekłym TEOS-ie

Kinetykę pęcznienia XAD7 w ciekłym TEOS-ie zbadano metodą objętościową przy pomocy mikroskopii optycznej. W oparciu o wykres zmian stopnia pęcznienia w funkcji czasu ($SD_v\%=f(t)$, Rys. 12) sporządzony w oparciu o pomiary mikroskopowe, można stwierdzić, że proces ten jest bardzo szybki. Czas potrzebny do całkowitego spęcznienia XAD7 w tym alkoksysilanie to jedynie ok. 30 s (Rys. 12). Wzrost stopnia pęcznienia jest gwałtowny, szczególnie na początku procesu (Etap I) i już po 1 s $SD_v\%$ rośnie do 20%. Świadczy to zarówno o szybkiej penetracji sieci polimeru przez TEOS jak i o jego silnym oddziaływaniu z matrycą polimerową. Można założyć, że etap I jest związany z pęcznieniem zewnętrznych warstw ziaren polimeru, które jako pierwsze mają kontakt z rozpuszczalnikiem. Następnie możemy wyróżnić dwa kolejne niemal liniowe etapy (Etap II i Etap III) wzrostu stopnia pęcznienia. Etap II, o mniej stromym przebiegu obejmuje zakres od 2 s do 15 s, gdzie $SD_v\%$ zmienia się w zakresie od 20 do 50% i najprawdopodobniej odpowiada pęcznieniu głębszych warstw ziarna. Etap III, charakteryzujący się jeszcze gwałtowniejszym przyrostem pęcznienia (15 s – 30 s; $SD_v\%$ od 50% do 140%) można powiązać z pęcznieniem kolejno wewnętrznych warstw ziarna XAD7, co prowadzi do całkowitej relaksacji łańcuchów sieci polimerowej przy jednoczesnym zapełnieniu całej objętości porów. Następnie osiągany jest stan stabilizacji i obserwuje się brak zmian objętości ziaren.



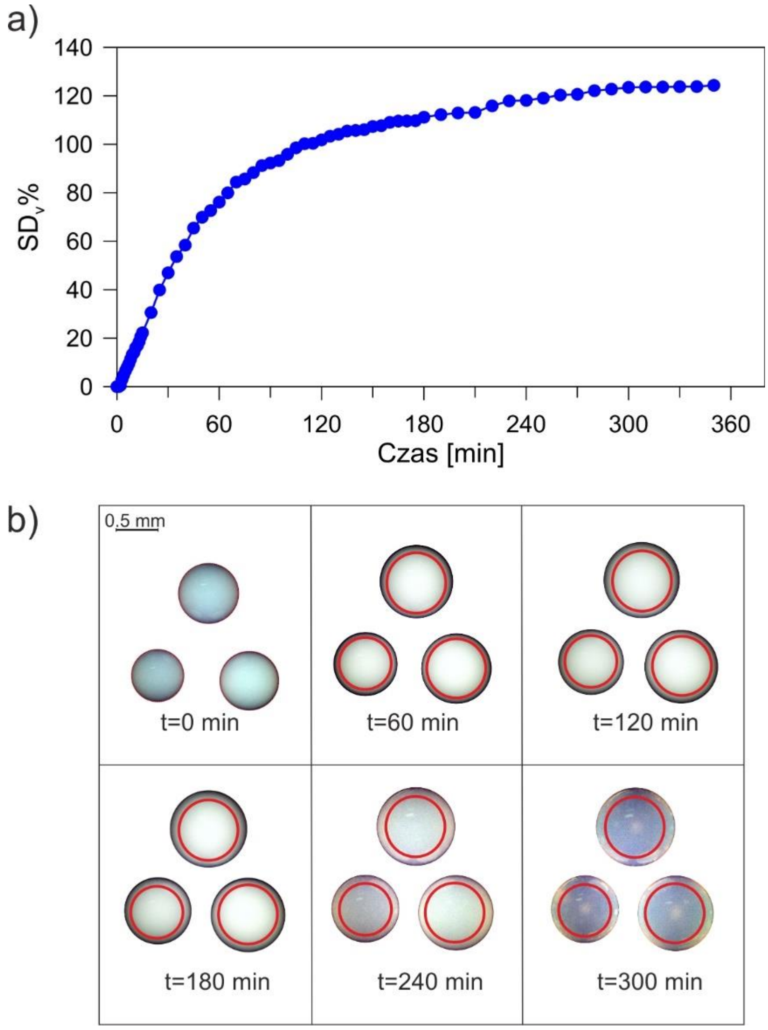
Rys. 12. Zmiany stopnia pęcznienia XAD7 w ciekłym TEOS-ie mierzone w funkcji czasu

Pęcznienie polimeru XAD7 w parach TEOS-u

Pęcznienie XAD7 w parach tetraetoksysilanu zbadano trzema metodami w trzech niezależnych eksperymentach (metoda objętościowa mikroskopowa, grawimetryczna i grawimetryczna w połączeniu z PALS). Wykres zmian stopnia pęcznienia XAD7 w parach TEOS-u w funkcji czasu (Rys. 13 a) sporządzony w oparciu o pomiary mikroskopowe jednoznacznie wskazuje, że pęcznienie polimeru w parach TEOS-u przebiega według innego mechanizmu niż pęcznienie w ciekłym TEOS-ie. Najłatwiej zauważalną, ale i bardzo istotną różnicą jest tempo tego procesu. Jak widać, pochłanianie przez XAD7 TEOS-u dostarczanego w stanie gazowym przebiega powoli nawet na początku procesu. Stopień pęcznienia na poziomie 20% polimer osiąga po 15 min ekspozycji na pary TEOS-u. Dla porównania ten sam poziom $SD_v\%$ XAD7 osiąga w ciągu 1 s przy pęcznieniu w ciekłym TEOS-ie. Biorąc pod uwagę przebieg zależności $SD_v\% = f(t)$ podczas pęcznienia polimeru w parach, można wyróżnić dwa główne etapy. Etap I obejmuje adsorpcję cząsteczek TEOS-u z fazy gazowej na powierzchni polimeru. Natomiast w etapie II następuje wnikanie zaadsorbowanych cząsteczek tetraetoksysilanu w sieć polimeru. Efektem tego procesu jest zarówno pęczenie ścian porów, jak również kondensacja kapilarna TEOS-u we wnętrzu porów.

Ciekawych informacji dotyczących przebiegu procesu pęcznienia XAD7 dostarczają także załączone zdjęcia z mikroskopu optycznego (Rys. 13 b). Na ich podstawie, można wnioskować, że w trakcie pochłaniania par TEOS-u następuje

stopniowy wzrost wielkości ziaren XAD7 przy zachowaniu ich sferycznego kształtu. Ponadto wyraźna jest zmiana barwy ziaren XAD7 z matowo-niebieskiej na szklisto-szarą. Odpowiada ona osiągnięciu maksymalnego spęcznienia sieci polimeru w połączeniu z całkowitym wypełnieniem porów skondensowanym tetraetoksysilanem.



Rys. 13. Krzywa zmian stopnia pęcznienia XAD7 w parach TEOS-u w funkcji czasu (a), zdjęcia z mikroskopu optycznego pęczniejących ziaren XAD7 w parach TEOS-u (b); widoczne na rysunku czerwone okręgi reprezentują krawędzie suchych ziaren XAD7 [155]

Porowate polimery typu Amberlit mogą być stosowane jako wypełnienia w kolumnach chromatograficznych oraz jako złoża adsorpcyjne wykorzystywane m.in. w oczyszczaniu ścieków, produktów żywnościowych, substancji bioaktywnych [135-137, 157]. We wszystkich przypadkach istotną rolę odgrywają porowatość oraz wielkość i kształt ziaren polimeru, ponieważ wpływają one na przepływ

rozpuszczalnika w złożu, a tym samym na proces adsorpcji cząsteczek. Poniżej przedstawiono analizę zmian porowatości polimeru w trakcie pęcznienia.

Wielkość stopnia pęcznienia porowatego polimeru oznaczonego metodą objętościową, w danej chwili można opisać za pomocą równania (20):

$$SD_v = \frac{V_0}{(V_{pol}+V_{sol}+V_{void})} = (\frac{r_0}{r})^3 \qquad (20)$$

gdzie:

V_0 - objętość wyjściowa suchego ziarna polimeru,

V_{pol} - objętość matrycy polimerowej ziaren polimeru obliczona jako różnica V_0 i całkowitej objętości porów w ziarnie ($V_{p,N2}$), którą zmierzono przy pomocy niskotemperaturowej adsorpcji azotu stąd: $V_{pol} = V_0 - V_{p,N2}$,

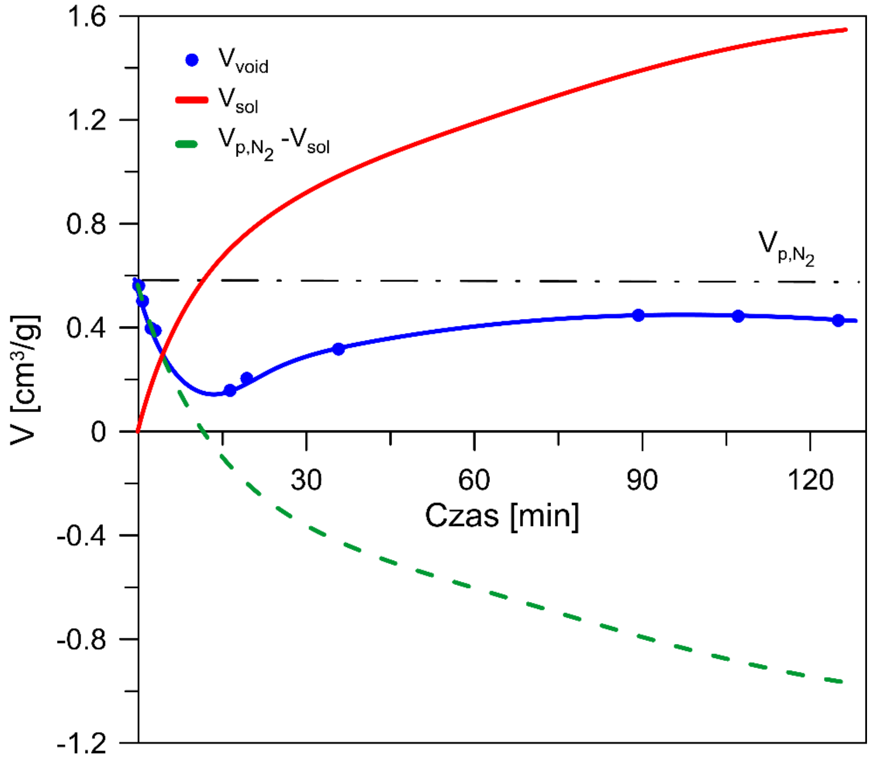
V_{sol} - objętość pochłoniętego przez polimer rozpuszczalnika,

V_{void} - objętość wolnej przestrzeni (bez rozpuszczalnika) w ziarnie polimeru w trakcie pęcznienia,

r_0 - promień wyjściowego suchego ziarna,

r - promień ziarna po czasie *t*.

W oparciu o zależność (20) i dane uzyskane w trakcie przeprowadzonych badań (SD_v%, V_0, V_{pol}, V_{sol}) możliwe jest obliczenie wolnych przestrzeni (V_{void}) w ziarnie polimeru w danym czasie w trakcie jego pęcznienia. Na Rys. 14 pokazano wykres zmian wielkości V_{void}, i V_{sol} w trakcie pęcznienia polimeru XAD7 w tetraetoksysilanie. Na wykresie umieszczono także zależność różnicy całkowitej objętości porów i objętości pochłoniętego rozpuszczalnika ($V_{p,N2}$ - V_{sol}). Zależność ta obrazuje hipotetyczną sytuację zmniejszania się objętości porów dla niepęczniejącego polimeru w trakcie pochłaniania rozpuszczalnika.

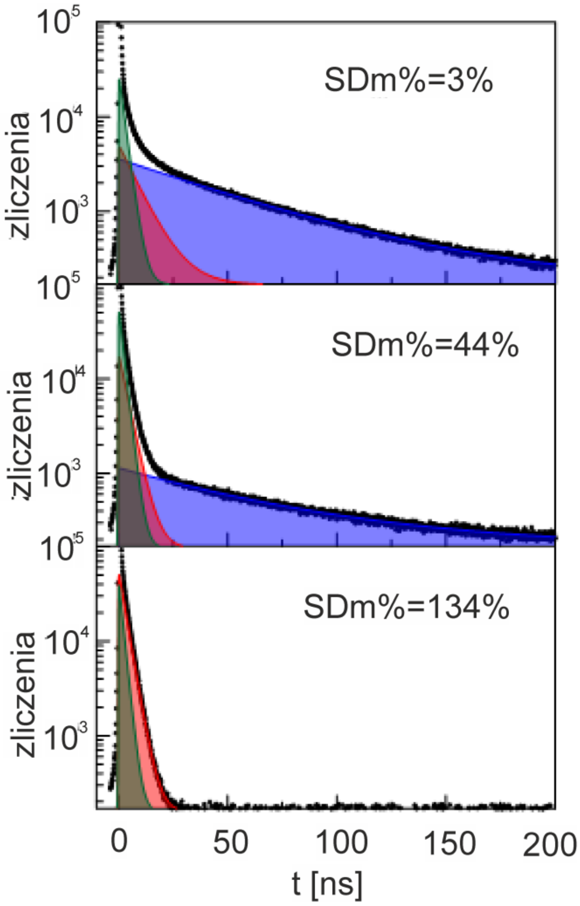


Rys. 14. Objętość wolnych przestrzeni obliczona z zależności (20) – niebieska linia z punktami, objętość pochłoniętego TEOS-u przez XAD7 – czerwona linia, różnica ($V_{p,N2}$ - V_{sol}) – zielona przerywana linia, objętość porów wyznaczona z maksymalnego punktu na izotermie adsorpcji azotu – czarna kreskowo-kropkowana linia [155]

Jak widać na Rys. 14, na początku procesu pęcznienia następuje dość gwałtowny spadek objętości wolnych przestrzeni w ziarnie polimeru XAD7 (V_{void}). Krzywa ta pokrywa się w tym przedziale czasu z krzywą hipotetyczną dla niepęczniejącego polimeru. Wskazuje to na „wewnętrzne" pęcznienie ścian porów w początkowej fazie pomiarów, prowadzące do zmniejszenia objętości porów, charakterystyczne dla pęcznienia anizotropowego w obrębie cząstki polimeru XAD7. Objętość wolnych przestrzeni (V_{void}) osiąga minimum przy 0,1 cm^3/g po ok. 15 min. Następnie V_{void} stopniowo wzrasta, aż do osiągnięcia stałej wartości ok. 0,4 cm^3/g. Zupełni inny przebieg ma krzywa hipotetyczna, która po 15 min osiąga wartości ujemne, co nie ma sensu fizycznego, a oznacza tylko tyle, że już po tym czasie objętość pochłoniętego TEOS-u przekracza wyjściową objętość porów suchego materiału. Przebieg zmian V_{void} po 15 min i ich obecność w próbce mogą wskazywać, że nawet po długim czasie ziarna polimeru zawierają w sobie wolne przestrzenie niecałkowicie wypełnione rozpuszczalnikiem. Ten nieco zaskakujący wynik można tłumaczyć też wpływem efektu objętościowego, związanego z interakcjami polimer XAD7-TEOS prowadzącymi do modyfikacji ich objętości

molowych. W przedstawionych obliczeniach przyjęto, że cząstkowe objętości właściwe polimeru i rozpuszczalnika są niezależne od ich stężenia i są równe objętościom molowym czystego składnika w mieszaninie polimer - rozpuszczalnik. W konsekwencji zmiana objętości molowej przy mieszaniu jest zaniedbywalna, czyli zachowana jest standardowa addytywność objętości molowej. W rzeczywistości, cząstkowa molowa objętość polimeru jest prawdopodobnie nieco inna w mieszaninie polimer – TEOS, niż w czystym polimerze i zawiera udział zarówno objętości łańcuchów polimerowych, jak i objętościowy efekt wynikający z odziaływań polimer – TEOS. Tak więc, obliczony V_{void} reprezentuje nie tylko wolną przestrzeń wewnątrz porów XAD7, ale również trudne do przewidzenia zmiany objętościowe szkieletu polimeru i TEOS-u.

Bardziej szczegółowych informacji na temat zmian zachodzących w sieci XAD7 w trakcie pęczenia, nie tylko na poziomie makroskopowym, ale przede wszystkim na poziomie molekularnym dostarczają wyniki analizy PALS. Wybór tej metody do badania zmian struktury polimeru w trakcie pęcznienia jest nieprzypadkowy, gdyż pomiary mogły być prowadzone *in situ* w obecności par rozpuszczalnika. Dodatkowo pomiary nie powodują destrukcji próbki, co jest istotną zaletą tej techniki. Metoda PALS opiera się na pomiarze czasu życia ortopozytu (o-Ps), którego maksymalny czas życia jest stosunkowo długi (142 ns) ale osiągalny jest jedynie w próżni. W każdym innym przypadku, a szczególnie w ośrodkach skondensowanych w wyniku kolizji pozytu z elektronem ośrodka następuje skrócenie jego czasu życia. Efekt ten jest więc zależny od wielkości wolnej objętości, w której ulokowany jest pozyt. Finalnie na widmach obserwujemy składowe o różnych czasach życia odpowiadające różnym pod względem rozmiaru wolnym objętościom. W naszym przypadku możliwe jest rozróżnienie wolnych objętości międzycząsteczkowych charakterystycznych dla rozpuszczalnika, sieci polimeru oraz wolnych objętości wewnątrz porów. Widma czasu życia pozytonów dla różnego stopnia wypełnienia polimeru parami TEOS-u przedstawiono na Rys. 15. Linia czarna reprezentuje liczny zbiór punktów doświadczalnych. Zacienione pola pod nią odpowiadają i ilustrują udział odpowiedniej składowej w widmie.

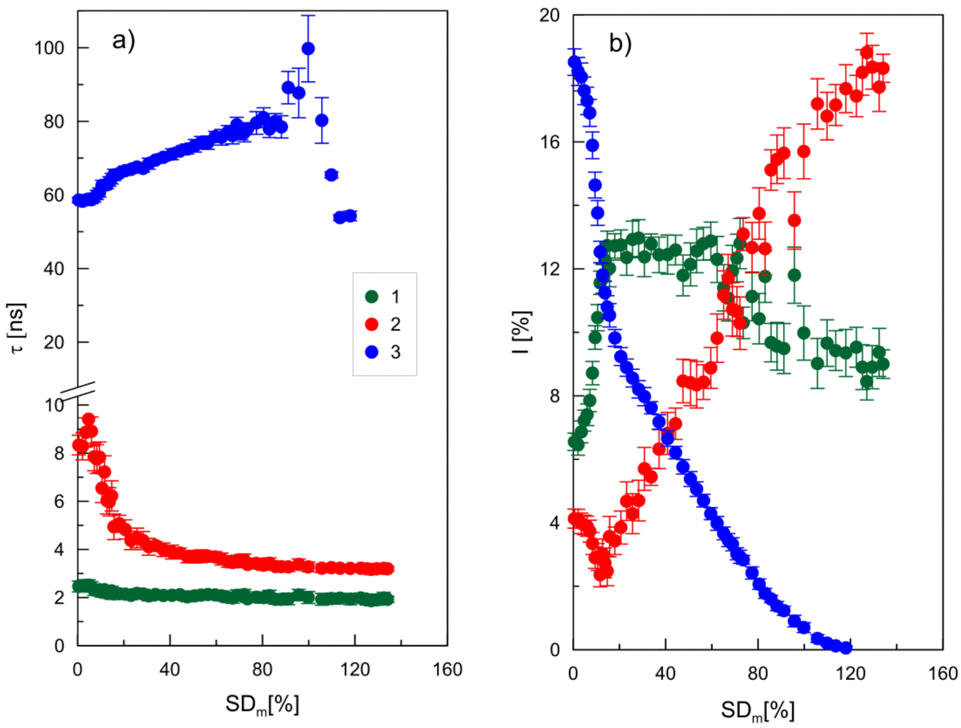


Rys. 15. Widma czasu życia pozytonów w próbce XAD7 dla różnych stopni pęcznienia SD_m% w TEOS-ie. Linie i zacieniowane obszary reprezentują składowe (o-Ps) dopasowane do widm [155]

Można zauważyć, że przy małym nasyceniu TEOS-em widmo wykazuje obecność trzech składowych (o-Ps): krótko-, średnio- i długo żyjącej, które można przyporządkować odpowiednio: wolnym od elektronów przestrzeniom międzyłańcuchowym polimeru, ciekłemu TEOS-owi oraz mikroporom i mezoporom w polimerze. Wraz ze wzrostem ilości pochłoniętego TEOS-u, udział poszczególnych składowych o-Ps wyraźnie się zmienia. Najbardziej widoczną zmianą jest spadek udziału składowej najdłużej żyjącej (niebieskie pole), co może wynikać z eliminacji mezoporów o średnicach mieszczących się w zakresie od 2 do 50 nm. Zmianie ulega czas życia składowej średnio żyjącej, co wskazuje na zmianę źródła jej pochodzenia. Natomiast, gdy ilość TEOS-u w próbce staje się znacząca (np. $SD_m\% = 44\%$), składowa o średnim czasie życia odpowiada anihilacji w ciekłym rozpuszczalniku. Jednocześnie zanika składowa charakterystyczna dla mikroporów, co wskazuje na to, że ich ilość spada poniżej progu wykrywalności

PALS. Dalszy wzrost intensywności składnika o średnim czasie życia jest konsekwencją wzrastającej ilości pochłoniętego TEOS-u. Początkowo intensywność składowej krótko żyjącej wzrasta i jest znacząca przy umiarkowanym stopniu pęcznienia, ale ostatecznie maleje poniżej intensywności składowej związanej z ciekłym TEOS-em. Tak więc, przy dużym nasyceniu próbki, anihilacja (o-Ps) w TEOS-ie przeważa nad procesem anihilacji w polimerze i trudno w tym przypadku określić dokładnie porowatość próbki.

Dodatkowych informacji o procesie pęcznienia XAD7 w parach TEOS-u dostarczają dwa koleje wykresy, przedstawiające zależności czasu życia pozytonu (Rys. 16 a) i intensywności (Rys. 16 b) poszczególnych składowych w funkcji stopnia spęcznienia SD_m%. Na Rys. 16 indeks 1 – oznacza składową o krótkim czasie życia, 2 – odpowiada składowej o średnim czasie życia, a 3 – składowej o długim czasie życia.



Rys. 16. Badania zmian w obrębie ziaren polimeru podczas pęcznienia, czasy życia (a) oraz intensywności (b) o-Ps w funkcji stopnia pęcznienia [155]

Na podstawie danych przedstawiających zależności czasu życia pozytonu i intensywności anihilacji można wyróżnić trzy wyraźnie widoczne etapy pęcznienia.

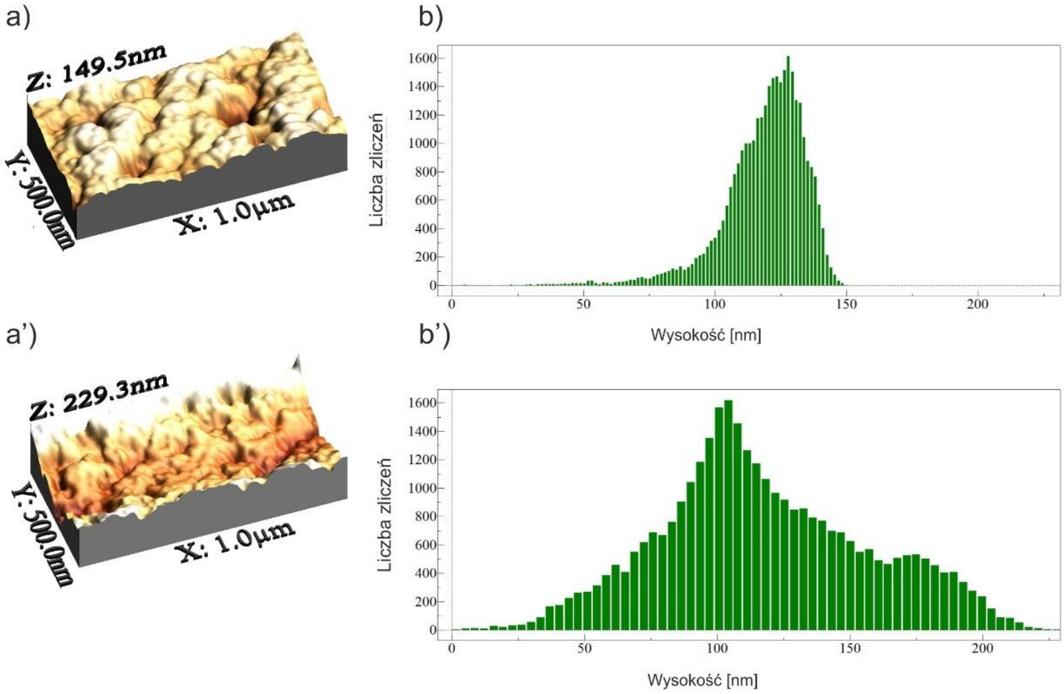
Na początku pęcznienia, gdy SD_m<15%, intensywności składowych 2 i 3 odpowiadające mikroporom i mezoporom (punkty niebieskie) gwałtownie spadają, natomiast wzrasta intensywność składowej 1 (punkty zielone) pochodzącej od sieci polimeru. Z kolei, czas życia 2 składowej τ_2 ulega po początkowym niewielkim wzroście istotnemu skróceniu (punkty czerwone). Wyraźny spadek wartości I_2 i τ_2 sugeruje wypełnianie głównie mikroporów przez TEOS w początkowej fazie pęcznienia.

W drugim etapie pęcznienia dla SD_m zawierającego się w przedziale od 15 do 70%, można przyjąć, że anihilacja w mikroporach jest znikoma ze względu na ich całkowite zapełnienie, natomiast niemal liniowy wzrost intensywności I_2 w tym zakresie pochodzi od anihilacji w ciekłym TEOS, którego zawartość wzrasta proporcjonalnie do stopnia pęcznienia. Z kolei czas życia składowej τ_2 nieznacznie się obniża, aż do trwałej stabilizacji powyżej SD=80%. Intensywność składowej 3 liniowo maleje, ale mniej gwałtownie niż w pierwszym etapie, co wynika z eliminacji wolnych przestrzeni w mezoporach. Czas życia tej składowej ulega stopniowemu wzrostowi (do SD_m=80%), co mogłoby sugerować powiększanie się wolnych przestrzeni-mezoporów, spowodowane wzrostem objętości ziarna. Najbardziej prawdopodobną przyczyną obserwowanego efektu jest zmiana gęstości elektronowej na granicy polimer-rozpuszczalnik. Podobne zjawisko obserwowano wcześniej dla granicy faz w układach adsorpcyjnych z udziałem niepęczniejącego sorbentu [158]. W przypadku parametrów I_1 i τ_1 związanych z anihilacją w sieci polimeru nie obserwuje się znaczących zmian na tym etapie pęcznienia. Można to wyjaśnić z dużym prawdopodobieństwem, jeśli przyjmie się, że na tym etapie nie dochodzi do penetracji wnętrza mikrosfer polimerowych przez cząsteczki rozpuszczalnika, a pęcznienie całego ziarna polimeru jest wynikiem przemieszczenia niepęczniejących mikrosfer i zwiększania się odległości między nimi. Stała wartość $\tau_1 \approx 2$ ns może świadczyć o tym, że zarówno wielkości wolnych przestrzeni pomiędzy łańcuchami polimerowymi, jak i wielkości wolnych przestrzeni pomiędzy łańcuchami polimerowymi i cząsteczkami TEOS są bardzo podobne. Przy takim założeniu, penetracja szkieletu polimeru przez cząsteczki TEOS-u nie zmieniałaby wartości τ_1.

Trzeci etap pęcznienia (dla SD_m>70%) charakteryzuje się skokową zmianą intensywności składowej I_1 z 12% do 9%. Taka nagła zmiana może oznaczać

początek głębszej penetracji mikrosfer polimerowych przez cząsteczki TEOS-u, ale także osiągnięcie maksymalnej relaksacji łańcuchów polimeru. Dodatkowo, zmiany I_2 i I_3 przebiegają wolniej, aż do całkowitej stabilizacji, która jest osiągana w momencie maksymalnego spęcznienia polimeru. Wtedy też intensywność dla TEOS-u osiąga $I_2 \approx 18\%$, a mezopory zostają całkowicie wypełnione silanem i wartość $I_3 = 0\%$, co koresponduje w sposób zadowalający z gwałtownym spadkiem składowej czasu życia τ_3.

W uzupełnieniu badań w nano i mikroskali przeprowadzono analizę zmian morfologii i chropowatości ziaren polimeru XAD7 po wprowadzeniu do nich TEOS-u w oparciu o analizę obrazów i profili chropowatości uzyskanych techniką mikroskopii sił atomowych. Otrzymane wyniki w postaci obrazów odwzorujących strukturę powierzchni i profili chropowatości przedstawiono na Rys. 17.

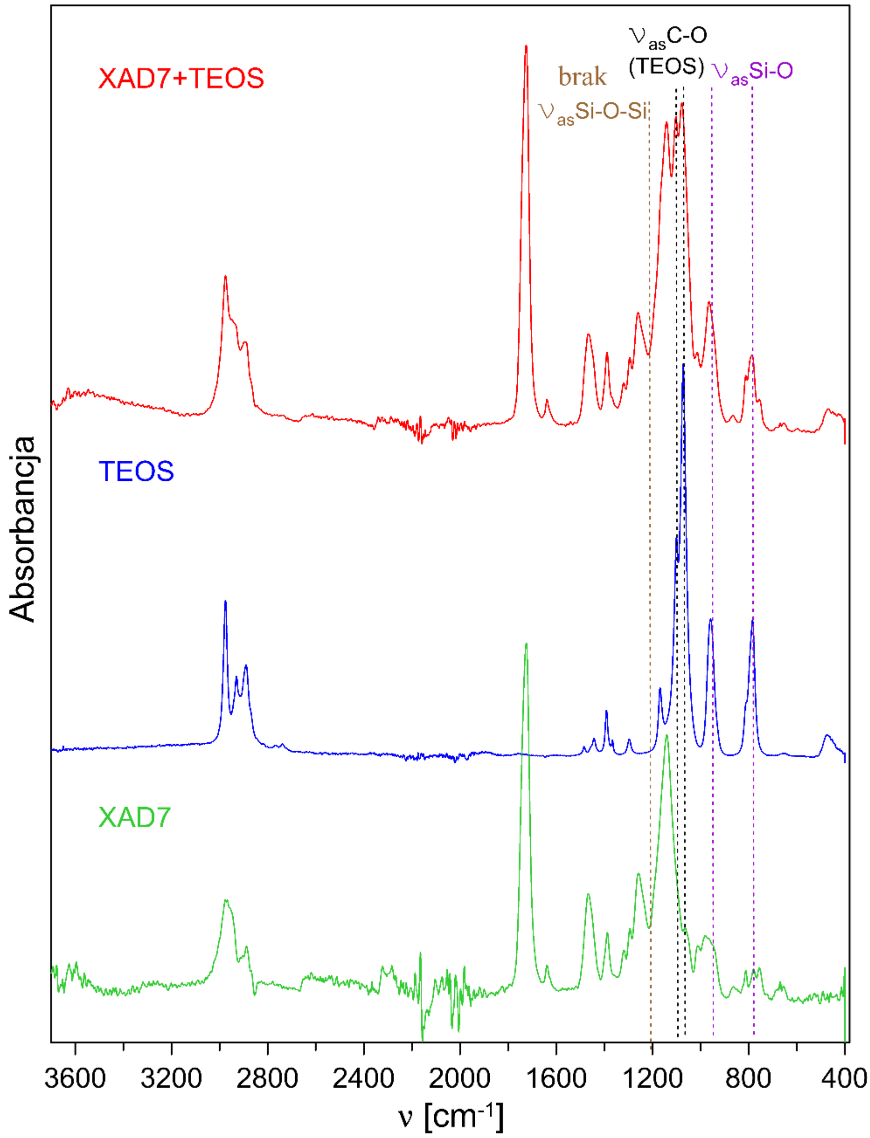


Rys. 17. Obrazy 3D niemodyfikowanego polimeru XAD7 (a) i polimeru nasączonego TEOS-em (a') oraz odpowiadające im profile chropowatości uzyskane techniką AFM (b, b') [155]

Obrazy 3D i odpowiadające im profile chropowatości zamieszczone na Rys. 17 potwierdzają zmianę nanostruktury powierzchniowej polimeru XAD7 po nasyceniu ich TEOS-em. W oparciu o nie można zauważyć, że średnia wysokość powierzchni ziarna polimeru suchego wynosi 120 nm przy dość wąskim zakresie (0-150 nm), a po nasączeniu polimeru TEOS-em następuje wzrost zróżnicowania wysokości

powierzchni (szeroki zakres wysokości 0-230 nm przy średniej 110 nm). Świadczy to o zwiększeniu chropowatości powierzchni XAD7 na skutek pęcznienia w TEOS-ie.

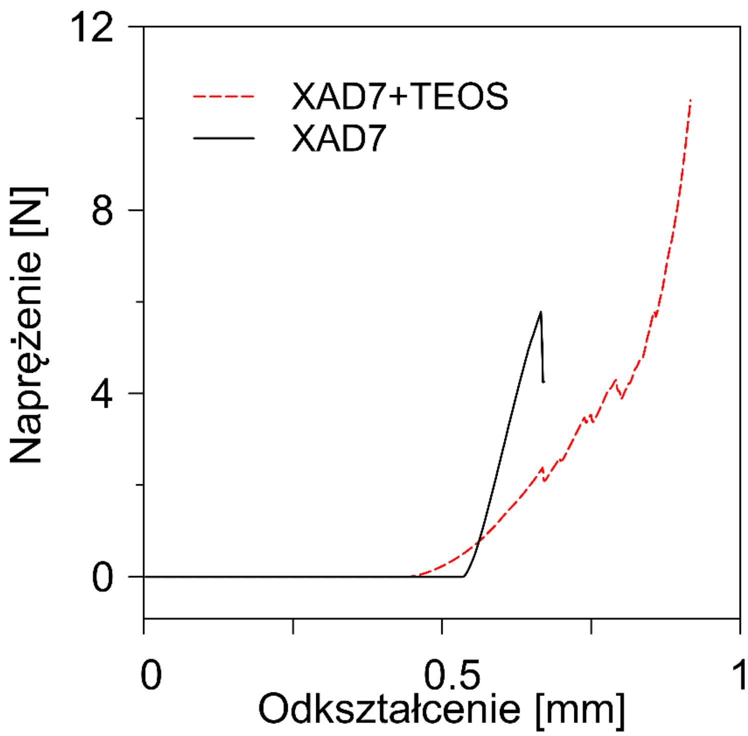
W przypadku prowadzenia badań układów typu polimer–TEOS, istotne staje się sprawdzenie stabilności zastosowanego prekursora, z uwagi na możliwość jego transformacji do żelu krzemionkowego. Ewentualna przemiana prekursora *in situ* w ziarnach XAD7 z pewnością może mieć wpływ na wyniki prowadzonych analiz. Szczególnie, w przypadku badań procesu pęcznienia, transformacja prekursora uniemożliwiałaby analizę tego procesu i prowadziła do błędnych wniosków. Stabilność chemiczna tetraetoksysilanu tj. możliwość ewentualnego jego rozkładu i kondensacji w polimerze XAD7 po procesie pęcznienia (w warunkach przechowywania próbki tj. temperatury 25°C, pod ciśnieniem atmosferycznym, w szczelnie zamkniętym pojemniku przez okres 1 tygodnia) zbadano przy użyciu techniki FT-IR ATR. Widma spektroskopowe FT-IR ATR dla czystego, suchego polimeru XAD7, ciekłego TEOS-u i polimeru XAD7 nasączonego ciekłym TEOS-em zaprezentowano na Rys. 18. Analiza widma zmierzonego dla XAD7 nasączonego TEOS-em po dość długim czasie kondycjonowania wskazuje na brak pasma charakterystycznego dla żelu krzemionkowego (ν_{as} Si−O−Si o wartości 1200 cm^{-1}). Dowodzi to tym samym, że w warunkach przeprowadzonych badań, TEOS wprowadzony w ziarna polimeru jest stosunkowo stabilny i nie ulega transformacji do SiO_2.



Rys. 18. Widma FT-IR ATR dla niemodyfikowanego XAD7, ciekłego TEOS i polimeru nasączonego ciekłym TEOS [155]

Obecność tetraetoksysilanu w ziarnach XAD7 powoduje zmianę struktury polimeru poprzez całkowite odkształcenie sieci polimeru. Po dodaniu TEOS-u zachodzi transformacja polimeru ze sztywnego stanu szklistego w bardziej plastyczny „gumowy" stan. Dlatego też przeprowadzono badania, które obrazują wpływ obecności TEOS-u w ziarnach polimeru XAD7 na ich wytrzymałość mechaniczną.

Wyniki badań właściwości mechanicznych przedstawiono na Rys. 19. W przypadku niemodyfikowanego XAD7 (suche ziarna) w pewnym zakresie przyłożonej siły deformacyjnej (malejąca odległość płytek ściskających), siła ta jest proporcjonalna do odkształcenia (odcinek wznoszący). Tym samym materiał spełnia prawo Hooke'a [159], a więc jest typowym ciałem stałym o określonej sprężystości i module Younga [160]. Materiał w stanie spęczniałym zachowuje się odmiennie, a powyższa zależność jest nieliniowa, brak też jest charakterystycznej kruchości, czyli gwałtownego pękania i chwilowego spadku siły ściskającej. Wzrost siły naprężenia przy dalszym odkształcaniu poniżej rozmiarów ziarna reprezentuje proces kompresji polimeru z mało zdefiniowaną zawartością rozpuszczalnika.



Rys. 19. Krzywe naprężenie vs odkształcenie dla czystego polimeru XAD7 (czarna linia) i polimeru XAD7 nasyconego TEOS-em (czerwona przerywana linia) [155]

W dostępnych źródłach informacji brakuje doniesień opisujących przebieg procesu pęcznienia porowatych polimerów w silanach. Jednakże, szczegółowa wiedza w tym zakresie jest konieczna, ponieważ ma ogromne znaczenie w kontekście syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych. Możliwe jest, bowiem otrzymywanie takich kompozytów z wykorzystaniem pęcznienia polimeru porowatego w alkoksysilanach jako metody wprowadzania prekursora żelu

krzemionkowego do wnętrza matrycy. Przedstawione powyżej wyniki badań stanowią nie tylko istotne uzupełnienie wiedzy w obszarze mechanizmu procesów pęcznienia polimeru usieciowanego w różnych rozpuszczalnikach, ale również stanowią ważne źródło informacji z perspektywy możliwości modyfikacji syntezy materiałów polimerowo-krzemionkowych.

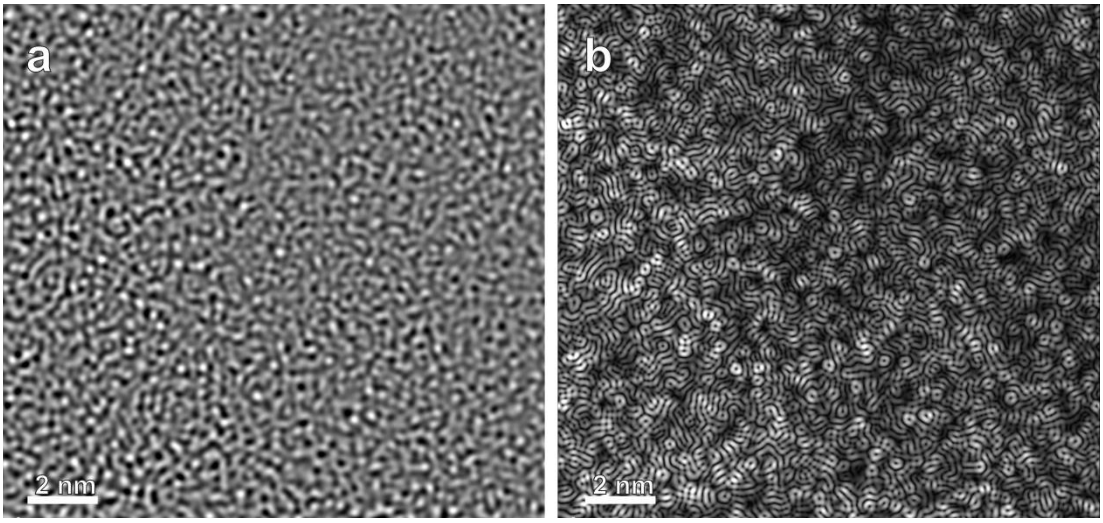
9.2. Materiały uzyskane w wyniku zmieszania fazy polimerowej z fazą krzemionkową

Właściwości fizykochemiczne, strukturalne i użytkowe kompozytów polimerowo-krzemionkowych, uzyskanych w wyniku mieszania porowatej fazy polimerowej z cząsteczkami prekursora krzemionkowego, mogą być modyfikowane na wiele sposobów m.in.:

- poprzez odpowiedni dobór składników wyjściowych układu polimer-prekursor;
- poprzez odpowiedni dobór warunków transformacji prekursora tj. pH mieszaniny reakcyjnej, proporcji reagentów w mieszaninie reakcyjnej, temperatury;
- poprzez dodatek do układu polimer-prekursor trzeciego składnika pełniącego funkcję modyfikatora np. surfaktantu.

Dobór reagentów wyjściowych jest kwestią indywidualną, podyktowaną oczekiwaniami odnośnie właściwości końcowego materiału kompozytowego. Dzięki szerokiemu asortymentowi dostępnych handlowo porowatych żywic polimerowych, można je dowolnie dopasowywać z uwzględnieniem ich charakteru chemicznego, właściwości fizycznych oraz parametrów strukturalnych. Jeśli chodzi o niemodyfikowane prekursory żelu krzemionkowego, wybór jest znacznie bardziej ograniczony. Spośród alkoksysilanów, najczęściej stosowany jest tetraetoksysilan m.in. ze względu na stosunkowo powolną i łatwą do kontrolowania szybkość przemiany do żelu krzemionkowego [4]. Na przestrzeni ostatnich lat proces ten w zależności od zastosowanych warunków reakcji kondensacji został dogłębnie zbadany i scharakteryzowany [11, 77, 161, 162]. Jednym z kluczowych parametrów wpływających na mechanizm transformacji prekursora i finalną strukturę otrzymanego żelu jest pH mieszaniny reakcyjnej (Podrozdział 2.3), gdyż zastosowane środowisko reakcji silnie wpływa na strukturę molekularną żelu

krzemionkowego. O ile badania nad strukturą sieci żelu w zależności od środowiska reakcji prowadził już Iler w latach 50-tych XX wieku, o tyle charakterystyka żelu wchodzącego w skład kompozytów polimerowo-krzemionkowych otrzymanych w różnym pH jest przedmiotem badań dopiero od kilu lat. Szczegółowych informacji na temat struktury sieci trójwymiarowej żelu krzemionkowego otrzymanego z tetraetoksysilanu w środowisku kwasowym i zasadowym w obecności polimeru Amberlite XAD7 oraz żelu uzyskanego po kalcynacji danego kompozytu i dla porównania, żelu otrzymanego bez matrycy polimerowej dostarczają badania Halasza i współ. [71]. Badania wykonane przy użyciu technik spektroskopowych: TEM, Ramana i ^{29}Si NMR oraz symulacje komputerowe potwierdziły powstawanie żelu krzemionkowego z dużą liczbą małych form pierścieniowych (o liczbie elementów tetraedrycznych 3, 5 i 7) ze znacznym udziałem połączeń Q^3 w środowisku kwasowym oraz żelu z większymi strukturami z przewagą ugrupowań Q^4 w środowisku zasadowym. Dodatkowo ustalono, że żele powstałe w obecności porowatego polimeru cechowały się inną strukturą molekularną (wzrost udziału ugrupowań Q^4), niż te otrzymane bez matrycy polimerowej. Wspomniane badania podkreślają istotną rolę nośnika polimerowego w wytwarzaniu kompozytów polimerowo-krzemionkowych, w kontekście formy i struktury molekularnej powstałego żelu. Wykorzystując możliwości Laboratorium Analitycznego Wydziału Chemii UMCS udało się potwierdzić ustalenia odnośnie trójwymiarowej struktury sieci SiO_2 otrzymanej z kompozytu polimerowego po usunięciu polimeru. Na Rys. 20 pokazano przykładowe obrazy krzemionki uzyskanej po wypaleniu kompozytu polimerowo-krzemionkowego XAD7-SiO_2, zsyntetyzowanej w środowisku zasadowym, otrzymane przy wykorzystaniu wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Obydwa obrazy dotyczą tego samego fragmentu żelu krzemionkowego, jednak w tym umieszczonym w prawej części zastosowano możliwość uzyskania obrazu maksymalnie kontrastowego przy użyciu odpowiedniego oprogramowania będącego na wyposażeniu mikroskopu. Przedstawione obrazy mikroskopowe umożliwiają obserwację różnorodnego ułożenia tetraedrów $[SiO_4]^{4-}$ w trójwymiarowej sieci żelu krzemionkowego. Należy podkreślić, że takiej jakości obrazów mikroskopowych z rozdzielczością na poziomie cząsteczkowym nie udało się do tej pory uzyskać w innych ośrodkach badawczych.

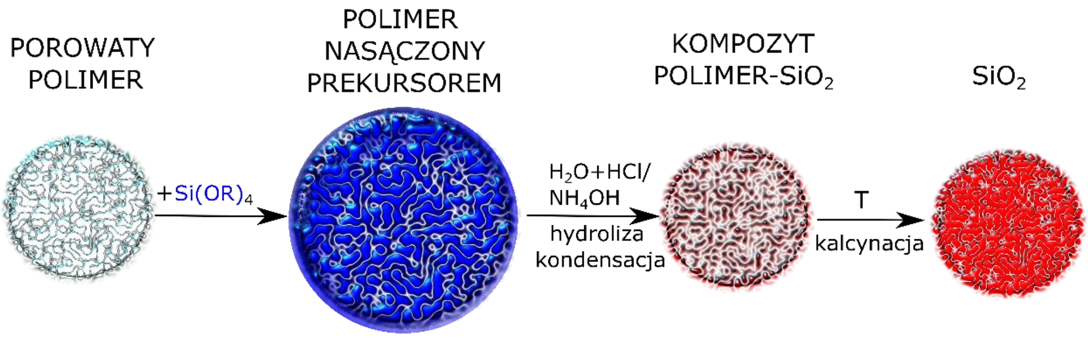


Rys. 20. Obraz TEM żelu krzemionkowego otrzymanego po kalcynacji kompozytu otrzymanego na bazie polimeru XAD7 i TEOS w środowisku zasadowym: obraz rzeczywisty (a), ten sam obraz poddany obróbce komputerowej (b)

W dalszej części pracy zaprezentowano wyniki otrzymane w trakcie badań grupy materiałów kompozytowych (typu porowaty polimer-żel krzemionkowy) syntezowanych *metodą pęcznienia,* a także materiałów krzemionkowych, które stanowią produkt wysokotemperaturowej obróbki kompozytów.

9.2.1. Materiały kompozytowe i żele krzemionkowe otrzymane przy użyciu różnych żywic polimerowych typu Amberlit XAD

Materiały typu polimer-SiO_2 otrzymano wykorzystując zdolność porowatych matryc polimerowych do pęcznienia w tetraetoksysilanie. Jak wykazano wcześniej jest to skuteczna metoda wprowadzania prekursora żelu krzemionkowego do wnętrza ziaren polimeru. Wytworzenie fazy krzemionkowej w matrycy, a tym samym synteza kompozytu, wymaga zastosowania odpowiedniego katalizatora reakcji transformacji prekursora. Poddanie kompozytu obróbce wysokotemperaturowej prowadzi do pozyskania czystego żelu krzemionkowego. Ogólny schemat syntezy przedstawiono na Rys. 21.

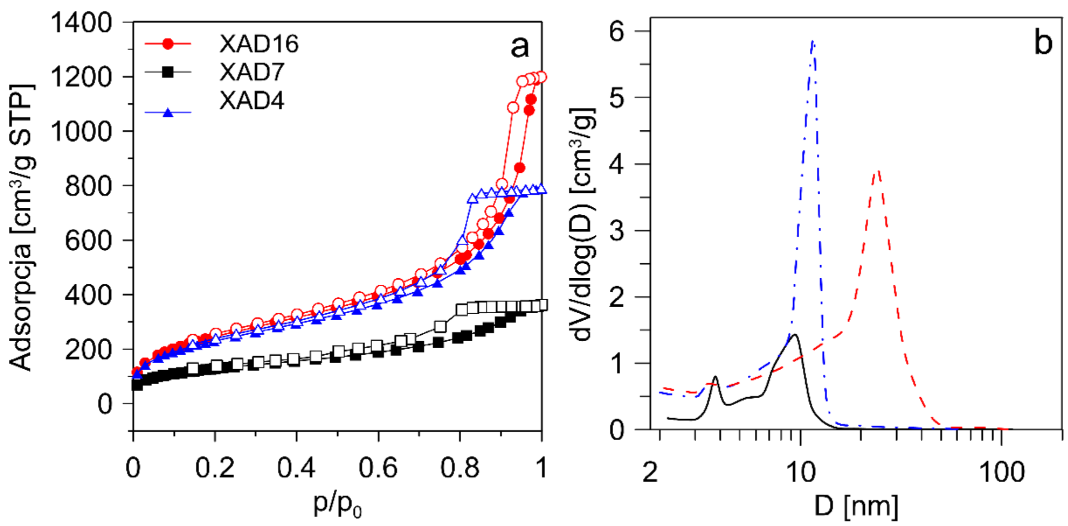


Rys. 21. Ogólny schemat syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych i porowatego żelu krzemionkowego *metodą pęcznienia*

W przypadku prowadzenia tego typu syntezy, jednym z kluczowych parametrów wpływających na właściwości otrzymanych produktów jest rodzaj użytej matrycy polimerowej. Budowa chemiczna polimeru nie tylko determinuje jego oddziaływania z prekursorem, ale także wpływa na zdolność do pęcznienia i absorpcji alkoksysilanu. Równie istotna jest porowatość matrycy organicznej, gdyż struktura porów polimeru ma także wpływ na strukturę powstałego kompozytu i krzemionki.

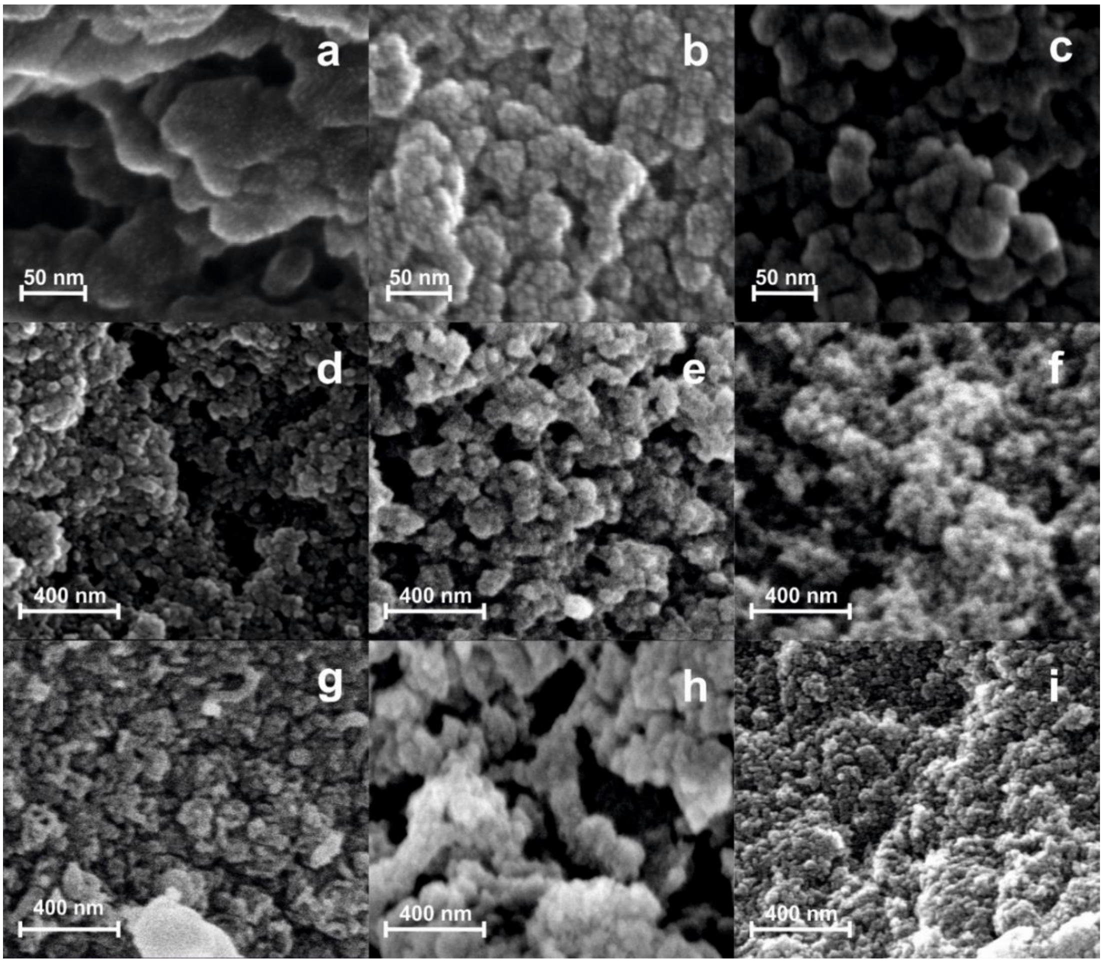
W związku z powyższym, do syntezy nowych materiałów *metodą pęcznienia* analogicznie, jak w badaniach pęcznienia żywic (Rozdział 9.1.2) zostały użyte trzy komercyjne polimery typu Amberlite XAD4, XAD16 i XAD7, zróżnicowane pod względem budowy chemicznej i parametrów strukturalnych (charakterystykę polimerów podano w rozdziale 9.1.2). XAD7 to średnio polarny polimer poli(akrylowy), z kolei oba polimery XAD4 i XAD16 mają tę samą budowę chemiczną i są to niepolarne pochodne styrenowe diwinylobenzenu. Charakterystykę porowatości badanych materiałów przeprowadzono przy użyciu klasycznej porozymetrii adsorpcyjnej. Przebieg izoterm adsorpcji/desorpcji azotu oraz krzywe rozkładu objętości porów względem ich średnicy (Rys. 22) wskazują, że wybrane polimery charakteryzuje odmienna struktura porów. Wszystkie izotermy (Rys. 22 a) można zakwalifikować do typu IV (wg IUPAC), który jest charakterystyczny dla materiałów mezoporowatych. Obecność trójkątnych pętli histerezy (typ II wg IUPAC) może wskazywać na istnienie w badanych materiałach porów o kształcie butelkowym lub o wolnych przestrzeniach o podobnym rozmiarze wzajemnie połączonych i tworzących sieć [163]. Ten kształt porów determinuje kształt desorpcyjnej gałęzi izotermy azotu. Desorpcja z głębi porów jest w tym przypadku

określona wymiarami wąskiego wejścia porów. Stąd obserwuje się prawie pionowy odcinek na krzywej desorpcyjnej, który poprzedzony jest niemal płaskim odcinkiem w zakresie wysokich ciśnień równowagowych. Z porównania parametrów charakteryzujących badane materiały wynika, że XAD16 ma największą powierzchnię właściwą i objętość porów spośród wszystkich zastosowanych matryc polimerowych, w przeciwieństwie do polimeru XAD7, dla którego wymienione parametry osiągają najniższe wartości (Tabela 3). Materiały te różnią się także znacząco wielkościami porów (Rys. 22 b). Bimodalny kształt PSD dla matrycy XAD7 wskazuje na obecność dwóch grup mezoporów, których średnice mieszczą się w dwóch przedziałach: w wąskim pomiędzy 3-5 nm z maksimum przy ok. 3,8 nm oraz w szerszym pomiędzy 5-10 nm z maksimum przy ok. 9 nm. Natomiast krzywe PSD dla XAD4 i XAD16 świadczą o obecności porów o zróżnicowanych średnicach w szerokim zakresie rozmiarów z jednym dominującym zakresem reprezentowanym przez dobrze widoczny wąski pik. W polimerze XAD4 maksimum piku PSD mieści się przy ok. 12 nm, natomiast dla XAD16 przy ok. 25 nm.



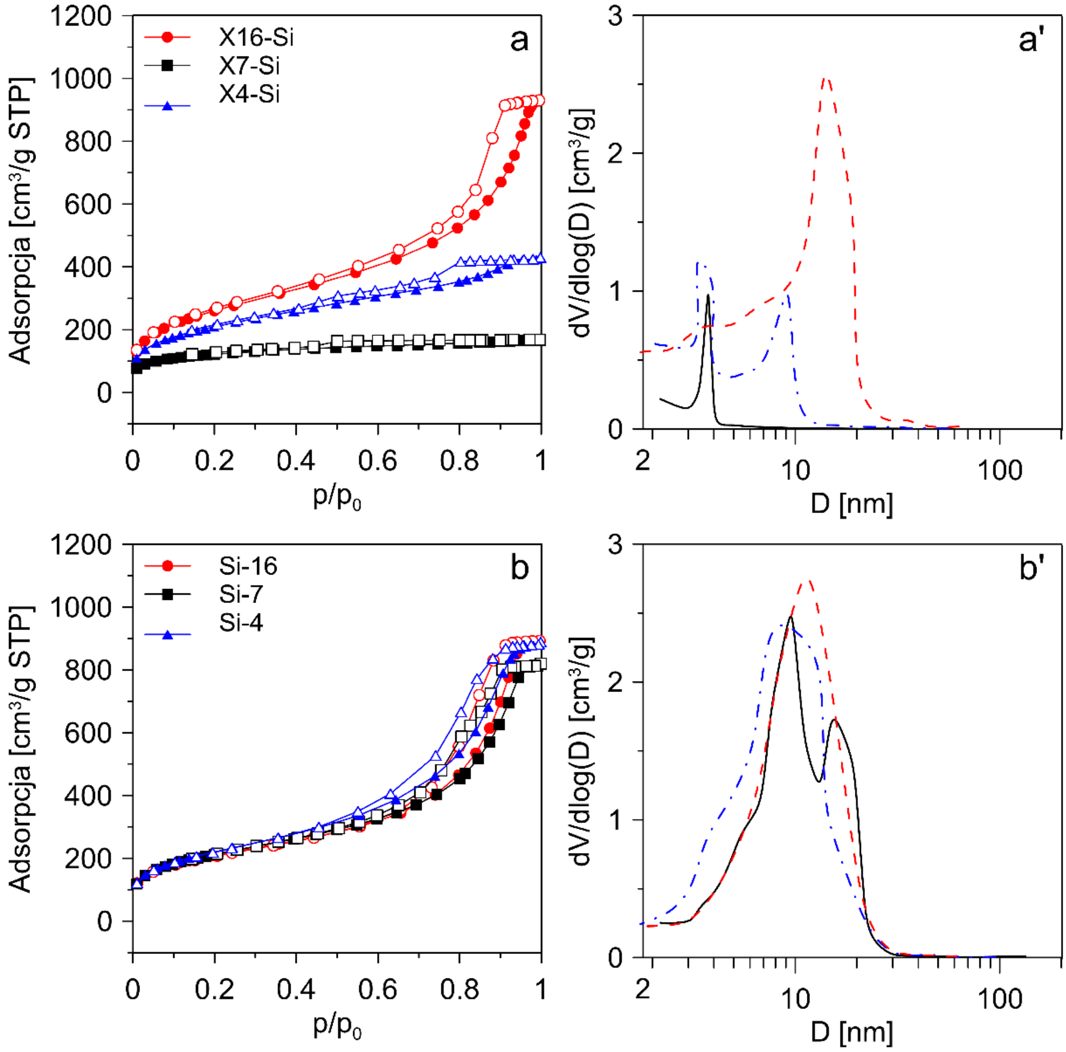
Rys. 22. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu polimerów XAD16, XAD7 i XAD4 (a) wraz z odpowiadającymi im krzywymi rozkładu objętości porów (b) obliczonymi metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu [10, 164]

Różnice w budowie pomiędzy polimerami potwierdzają także mikrografie SEM (Rys. 23 a-c). Widać na nich wyraźnie, że wszystkie matryce zbudowane są z bardzo małych kulistych cząstek tzw. nuklei, które formują większe skupiska (mikrosfery), te z kolei ulegają agregacji tworząc fazę ciągłą, w której występują liczne wolne przestrzenie tworzące pory.



Rys. 23. Mikrografie SEM wnętrza ziaren niemodyfikowanych polimerów: XAD7 (a), XAD4 (b), XAD16 (c); kompozytów polimerowo-krzemionkowych: X7-Si (d), X4-Si (e), X16-Si (f) oraz żeli krzemionkowych: Si-7 (g), Si-4 (h), Si-16 (i) [10]

Materiały kompozytowe polimerowo-krzemionkowe uzyskane w wyniku transformacji tetraetoksysilanu w roztworze wodnym w środowisku kwaśnym także poddano podobnej analizie. Widać wyraźnie, że morfologia i struktura kompozytów powstałych w wyniku hydrolizy i kondensacji TEOS-u zmienia się w stosunku do polimerów wyjściowych (Rys. 23 d-f). Widoczne jest zmniejszenie wielkości wolnych przestrzeni w kompozycie, które są zapełnione częściowo przez utworzony żel krzemionkowy. Potwierdza to wnikanie prekursora w wolne przestrzenie podczas syntezy. Co ciekawe powstały wewnątrz cząstek żel krzemionkowy ma również formę nanosfer, co uniemożliwia jego odróżnienie od elementów polimerowych. Można jedynie przypuszczać, że faza polimerowa i krzemionkowa są równomiernie wymieszane na poziome nanocząstek. Bardziej szczegółowych informacji na temat struktury i porowatości uzyskanych kompozytów dostarcza analiza izoterm sorpcji azotu (Tabela 3 i Rys. 24).

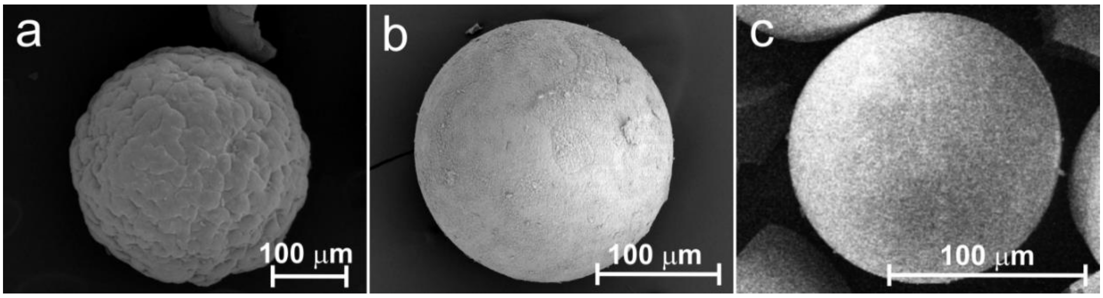


Rys. 24. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu materiałów kompozytowych X16-Si, X7-Si i X4-Si (a) oraz żeli krzemionkowych Si-16, Si-7 i Si-4 (b) wraz z odpowiadającymi im krzywymi rozkładu objętości porów (b i b') obliczonymi metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu [10, 164]

We wszystkich badanych materiałach kształty izoterm i pętli histerezy sugerują występowanie porów o butelkowym kształcie. Porowatości wszystkich kompozytów, a w szczególności objętości porów, maleją w stosunku do polimerów wyjściowych. Potwierdza to lokowanie krzemionki w porach polimeru. Kształt izoterm adsorpcji/desorpcji N_2 i odpowiadające im rozkłady PSD dla żeli krzemionkowych X4-Si i X16-Si mają zbliżony przebieg do tych uzyskanych dla wyjściowych, niemodyfikowanych matryc polimerowych (Rys. 22). Sugeruje to niewielką zmienność struktury pochodzącej od polimeru wynikającą z braku wnikania TEOS-u w sieć polimeru, co pośrednio potwierdziły niskie stopnie pęcznienia obu materiałów w tetraetoksysilanie (Rozdział 9.1.2). W przypadku kompozytu otrzymanego na

umiarkowanie polarnym polimerze XAD7 obserwuje się znaczącą zmianę kształtu izoterm i zanik bimodalnego rozkładu porów PSD w stosunku do matrycy wyjściowej. Sugeruje to wnikanie TEOS-u nie tylko w pory, ale także w sieć polimeru, co powoduje zmianę struktury kompozytu. Kolejnym potwierdzeniem wnikania prekursora w sieć polimeru jest jego wysoka zdolność do pęcznienia (SD%>130%) i finalnie wysoka zawartość krzemionki w gotowym kompozycie, która wynosi aż 25%.

Kalcynacja otrzymanych kompozytów pozwala na uzyskanie wysokoporowatych materiałów krzemionkowych przy zachowaniu kulistego kształtu ziaren (Rys. 25) złożonych z nanosfer SiO_2 o różnej gęstości upakowania (Rys. 23 g-i).



Rys. 25. Mikrografie SEM ziaren żelu krzemionkowego Si-4 (a), Si-16 (b), Si-7(c) [10]

Wartości parametrów charakteryzujących porowatość krzemionki Si-4 są zbliżone do tych zmierzonych dla czystej matrycy. Może to sugerować, że krzemionka tworzy replikę struktury polimeru XAD4. Dla materiału Si-16 obserwujemy zmniejszenie parametrów porowatości, co wskazuje, że w kompozycie porowatość w większym stopniu pochodzi od polimeru XAD16, a w mniejszym od krzemionki. Odwrotnie jest w przypadku krzemionki Si-7, która charakteryzuje się zanikiem szerszych porów i ponad dwukrotnym wzrostem powierzchni właściwej oraz objętości porów w stosunku do wyjściowego polimeru XAD7. Kompozyt X7-Si zawiera największą ilość żelu krzemionkowego, powstałego nie tylko w porach, ale również w przestrzeniach międzyłańcuchowych sieci polimeru, co po usunięciu części organicznej umożliwia otrzymanie wysoce porowatego materiału krzemionkowego.

Tabela 3. Parametry charakteryzujące porowatość badanych materiałów obliczone w oparciu o pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz zawartość krzemionki określona termograwimetrycznie [10, 164]

Nazwa próbki	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_{PSD1} [nm]	D_{PSD2} [nm]	Zawartość SiO_2 [%]
XAD4	898	1,27	11,5	-	-
X4-Si	754	0,66	3,4	9,1	19
Si-4	790	1,36	8,7	-	-
XAD16	1000	1,96	24	-	-
X16-Si	937	1,43	14,1	-	9
Si-16	747	1,38	11,1	-	-
XAD7	458	0,56	3,8	9,4	-
X7-Si	430	0,45	3,8	-	25
Si-7	756	1,27	9,5	15	-

**W celach porównawczych przytoczono dane uzyskane dla polimerów XAD4, XAD7 i XAD16 podane w Tabeli 2. Wielkości $D_{PSD1,2}$ obliczono metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu, wartości średnic odpowiadają pikom funkcji rozkładu objętości porów.*

Przedstawione powyżej wyniki dowodzą, jak istotnym czynnikiem w syntezie kompozytów polimerowo-krzemionkowych wykorzystującej pęcznienie w prekursorze krzemionkowym jest rodzaj użytej matrycy polimerowej. Należy zwrócić szczególną uwagę na materiał kompozytowy uzyskany na bazie średnio polarnego polimeru XAD7, który cechuje się niezwykle wysoką zawartością krzemionki przy jednoczesnym zachowaniu wysokich parametrów porowatości. Na uwagę zasługuje także materiał Si-7, powstały po kalcynacji kompozytu X7-Si, charakteryzujący się dużą porowatością. Nowatorski i stosunkowo prosty sposób jego syntezy otwiera drogę do otrzymywania nowych adsorbentów krzemionkowych o wysokiej porowatości. W związku z powyższym, w dalszej części pracy

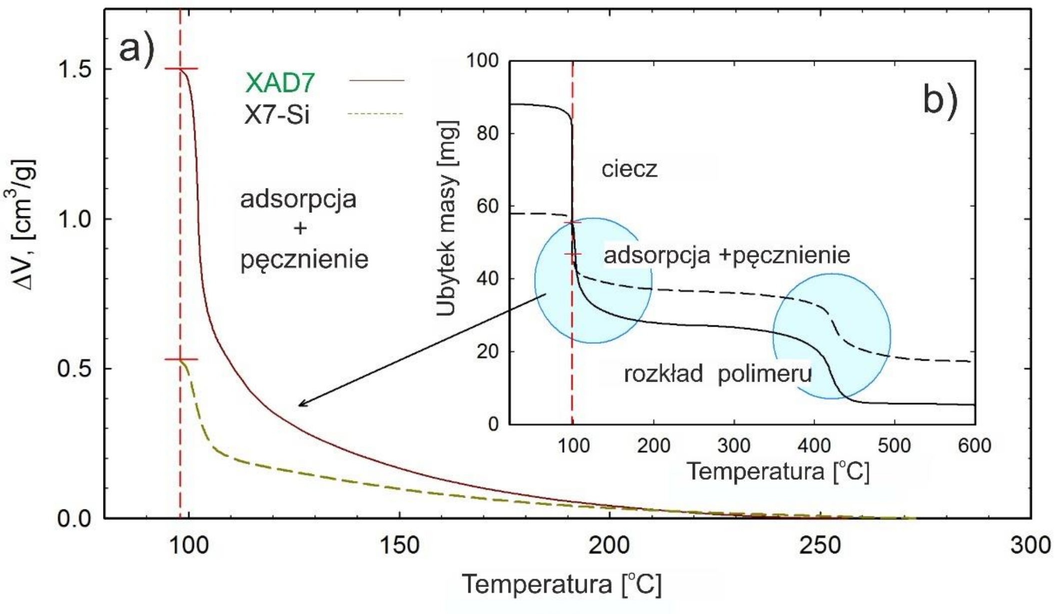
przedstawiono bardziej szczegółowe wyniki badań dotyczące materiałów otrzymanych na bazie polimeru XAD7. Ponadto, podjęto próbę odpowiedzi na pytanie, jak dodatek fazy krzemionkowej wpływa na wybrane właściwości fizykochemiczne polimeru w kompozycie.

9.2.2. Wpływ dodatku fazy krzemionkowej na wybrane właściwości fizykochemiczne polimeru XAD7 w materiale kompozytowym X7-Si

Tworzenie nowych materiałów kompozytowych typu polimer - krzemionka ma na celu przede wszystkim poprawę i/lub modyfikację właściwości strukturalnych i użytkowych wyjściowych komponentów. Jak wykazano w poprzednim paragrafie, nawet niewielki dodatek krzemionki prowadzi do uzyskania zupełnie nowego materiału o właściwościach odmiennych od wyjściowej matrycy organicznej. Warto więc określić wpływ obecności SiO_2 na zdolność pęcznienia, rozszerzalność termiczną i wytrzymałość mechaniczną kompozytu.

a) Badanie pęcznienia polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si w ciekłym *n*-heptanie - metoda termodesorpcji

Polimer XAD7 cechuje się wysoką zdolnością pęcznienia (SD%>130%) nie tylko w tetraetoksysilanie (co zostało obszernie przedyskutowane w Rozdz. 9.1.3), ale również w rozpuszczalnikach polarnych (etanol) oraz niepolarnych (*n*-heptan) [165]. Z drugiej strony sztywny szkielet krzemionkowy nie wykazuje zdolności do pęcznienia. Interesujące jest więc zbadanie, jak obecność SiO_2 wpływa na zdolność pęcznienia kompozytu X7-Si. Do badań tych wykorzystano analizę termiczną z quasi-izotermicznym programem ogrzewania próbki. Przeprowadzono pomiary desorpcji rozpuszczalnika (*n*-heptanu) z czystego polimeru i kompozytu. Uzyskane krzywe TG pokazane na Rys. 26 ilustrują zmiany objętości *n*-heptanu podczas desorpcji w funkcji temperatury, czyli przedstawiają w istocie izobary desorpcji.



Rys. 26. Krzywe desorpcji termicznej *n*-heptanu z polimeru XAD7 w warunkach quasi-izotermicznych - polimeru XAD7 - linia ciągła i kompozytu X7-Si - linia przerywana [10]

Krzywe desorpcji w części (a) rysunku 26 pokazane są dla temperatury powyżej 100°C, czyli powyżej temperatury wrzenia *n*-heptanu. Natomiast na wykresie Rys. 26 b przedstawiono ubytek masy próbek w funkcji temperatury. Na krzywych dla obydwu materiałów możemy wyróżnić dwa wyraźne stopnie: pierwszy w zakresie temperatur od 100°C do 200°C, który odpowiada desorpcji rozpuszczalnika i drugi (400 - 500°C), który można przypisać procesowi dekompozycji polimeru. Zastosowanie termograwimetrii z programem quasi-izotermicznego grzania próbki pozwala utrzymać jej temperaturę na stałym poziomie podczas intensywnej przemiany (zmiany masy). Dzięki temu możliwe jest uchwycenie momentu usunięcia *n*-heptanu znajdującego się poza porami polimeru, jak i niezależnie tego wypełniającego pory lub fizycznie związanego z siecią polimeru na skutek pęcznienia. Desorpcja cieczy z porowatego ciała stałego ma charakterystyczny przebieg, co ilustruje kształt krzywej TG w przedziale temperatury 25°C – 100°C (Rys. 26 b). Początkowy, lekko opadający odcinek krzywej reprezentuje parowanie swobodne cieczy. Następujący po nim pionowy odcinek, odpowiadający temperaturze wrzenia *n*-heptanu (~100°C) reprezentuje ciecz znajdującą się poza ciałem stałym. Ciecz desorbowana w niższych

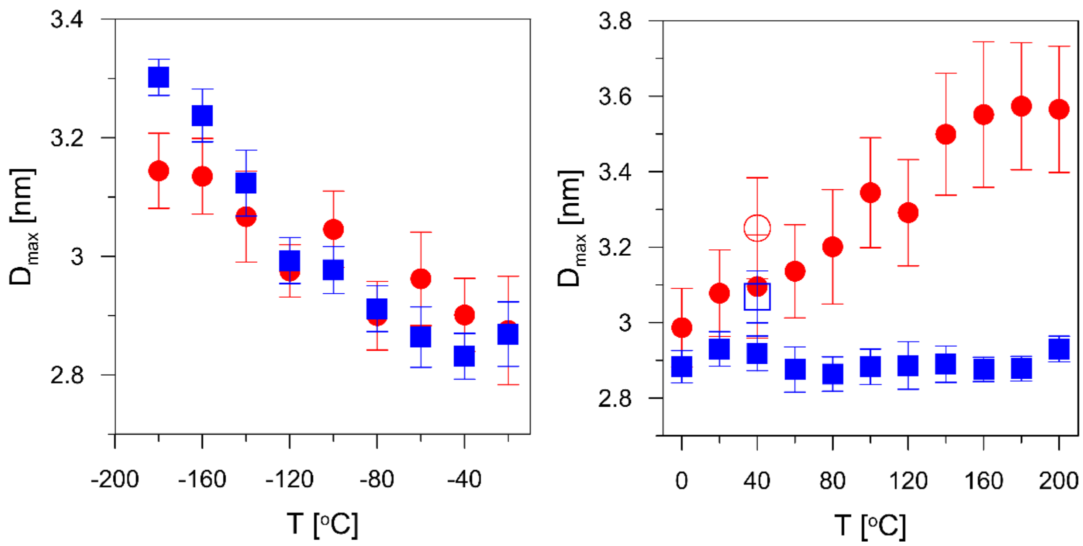
temperaturach włącznie z temperaturą wrzenia stanowi jej nadmiar nie biorący udziału w bezpośrednim zwilżaniu materiału. Dalsza rozciągnięta wzdłuż osi temperatury część wykresu, odpowiada cieczy związanej w wyniku adsorpcji i pęcznienia. Ilość desorbowanego *n*-heptanu ΔV powyżej temperatury wrzenia dostarcza informacji dotyczących zarówno stopnia spęcznienia materiału jak i jego objętości porów. Dla polimeru XAD7, ΔV osiąga wartość 1,5 cm^3/g, co niespełna trzykrotnie przewyższa objętość porów suchego polimeru (Tabela 3). Potwierdza to silne pęcznienie matrycy XAD7 w rozpuszczalniku i znaczne powiększenie porów w stanie pełnego spęcznienia. Ponieważ wyznaczona objętość *n*-heptanu jest sumą objętości porów polimeru mokrego i cieczy związanej w sieci polimeru, a krzywa desorpcji powyżej temperatury wrzenia cieczy do 200°C ma łagodny przebieg bez wyraźnych stopni czy punktów przegięcia (widać to na rysunku pokazującym w powiększonej skali początkowy etap desorpcji *n*-heptanu z materiału), należy przyjąć, że analiza TG nie pozwala na dokładne rozdzielenie obydwu składowych objętości. Pozwala natomiast określić precyzyjnie całkowitą ilość rozpuszczalnika biorącą udział w pęcznieniu. W przypadku materiału kompozytowego, objętość zdesorbowanej cieczy równa 0,53 cm^3/g jest niewiele większa od objętości porów suchego materiału V_p= 0,45 cm^3/g (Tabela 3). Wskazuje to na niewielką zdolność do pęcznienia materiału kompozytowego. Jest to spowodowane usztywnieniem struktury polimeru w związku z obecnością krzemionki. Drugi wyraźnie widoczny stopień na krzywej TG (Rys. 26 b) powyżej 400°C poprzedzony widocznym plateau ilustruje rozkład polimeru i jego spalanie do dwutlenku węgla oraz wody i nie ma związku z procesem desorpcji rozpuszczalnika. Kształt krzywych TG dla polimeru i kompozytu powyżej 400°C jest podobny. Ilość rozpuszczalnika, który bierze udział w procesie pęcznienia można określić w niższych temperaturach.

b) Badanie rozszerzalności termicznej polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si - spektroskopia czasu życia pozytonów PALS

W przypadku adsorbentów porowatych, istotnym parametrem warunkującym stabilność właściwości strukturalnych i funkcjonalnych jest rozszerzalność cieplna. W standardowych badaniach struktury porowatych ciał stałych wykorzystuje się najczęściej niskotemperaturową adsorpcję azotu, gdzie pomiar prowadzony jest w temp. ciekłego azotu tj. (-196°C). Natomiast adsorbenty takie, jak: polimery, żele

krzemionkowe czy kompozyty stosowane są zazwyczaj w innym przedziale temperaturowym, oscylującym najczęściej w pobliżu temperatury pokojowej lub jak w przypadku kolumn chromatograficznych sięgającej nawet 200°C. Dlatego też, niezwykle istotne w badaniach porowatości staje się oszacowanie rozszerzalności termicznej porowatych ciał stałych w szerokim zakresie temperatury. Tego typu badania nie były dotąd prowadzone, prawdopodobnie ze względu na ograniczone możliwości pomiaru zmian objętości i wielkości porów porowatego ciała stałego podczas schładzania lub intensywnego ogrzewania. W tym przypadku pomiar zmiany parametrów porowatości powinien być prowadzony *in situ* przy ciągłej zmianie temperatury. Z tego względu wszystkie metody bazujące na krzywiźnie menisku cieczy w porach są nieodpowiednie. Pomiary tego typu są możliwe natomiast przy wykorzystaniu techniki spektroskopii czasu życia pozytonów PALS.

Badania rozszerzalności termicznej polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si przeprowadzono w sposób pośredni poprzez pomiary zmian wielkości porów w szerokim zakresie temperatur od -180°C do 200°C metodą PALS. Wyniki w postaci zależności wielkości średnic porów od temperatury przedstawiono na Rys. 27.



Rys. 27. Wielkość porów wyznaczona z maksimum funkcji rozkładu ich objętości PSD przy użyciu porozymetrii pozytonowej w zakresie temperatur -180-200°C: dla polimeru XAD7 (czerwone kółka) i kompozytu X7-Si (niebieskie kwadraty). Puste punkty wskazują wielkość porów otrzymaną po ogrzaniu XAD7 i X7-Si do temperatury 200°C, a następnie ich ochłodzeniu do 40°C [164]

Zebrane dane dostarczają ciekawych informacji na temat rozszerzalności termicznej polimeru i polimeru z domieszką krzemionki. W trakcie ogrzewania

polimeru XAD7 w przedziale temperatur od 0°C do 200°C następuje wzrost średnicy porów z 3 nm do 3,6 nm. Z kolei w trakcie grzania kompozytu X7-Si nie obserwujemy zmiany wielkości porów. Sugeruje to, że dodatek krzemionki powoduje stabilizację temperaturową struktury materiału, eliminując efekt związany z rozszerzalnością cieplną. Niespodziewany efekt można zaobserwować w przedziale niskich temperatur tj. od -180°C do -30°C, gdzie ze wzrostem temperatury nie następuje rozszerzanie, a kurczenie się porów i to w podobnym stopniu dla obydwu badanych materiałów. Aby wyjaśnić ten efekt należy przyjąć, że w tym przypadku rozszerzalność dotyczy tylko części powierzchniowych ścian wewnętrznych porów, przy zachowaniu wymiaru całości ziarna. Położenie pustych punktów w prawej części rysunku sugeruje z kolei, że ogrzanie materiałów do 200°C i ochłodzenie do 40°C w niewielkim stopniu powoduje rozszerzenie porów dla obydwu materiałów, co świadczy o częściowej odwracalności tego typu zmian w strukturze porów i dużej elastyczności ich ścian.

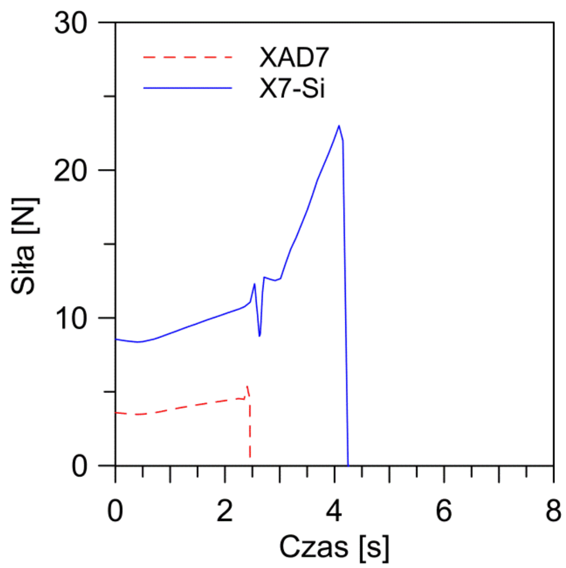
c) Badanie wytrzymałości mechanicznej polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si

Właściwości mechaniczne tj. sprężystość, kruchość, wytrzymałość mechaniczna to istotne parametry warunkujące użyteczność danego materiału. Adsorbenty porowate, ze względu na swoją specyficzną „ażurową" budowę, cechują się mniejszą wytrzymałością mechaniczną niż materiały lite/nieporowate [166, 167]. Z drugiej strony to materiały o wysokiej porowatości są najczęściej wykorzystywane w kolumnach chromatograficznych, czy układach adsorpcyjnych, gdzie nierzadko bywają poddawane wysokim ciśnieniom, jak np. w kolumnach do HPLC i UHPLC (nawet do 1200 atm). Z tego względu, istotne jest poszukiwanie nowych materiałów o dużej wytrzymałości mechanicznej oraz poszerzenie wiedzy odnośnie wytrzymałości mechanicznej polimerów porowatych. Materiały stosowane w tej pracy nadają się idealnie do badań mechanicznych ze względu na sferyczność ziaren.

Wprowadzenie składnika nieorganicznego typu tlenek metalu (SiO_2, TiO_2) do polimeru zwykle zmienia jego właściwości mechaniczne. Określenie ilościowe tych zmian było możliwe przy wykorzystaniu aparatury zaadaptowanej do pomiarów siły ściskania sferycznych cząstek ciała stałego. Uzyskane dane dotyczące wielkości siły potrzebnej do skruszenia polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si zamieszczono w Tabeli 4, a wykresy zależności siły ściskania od czasu przedstawiono na Rys. 28.

Tabela 4. Wielkości siły ściskania odpowiadającej wytrzymałości mechanicznej polimeru XAD7 i kompozytu X7-Si; σ - odchylenie standardowe dla n pomiarów [164]

Próbka	XAD7	X7-Si	
Siła [N]	4,95	12,33	26,55
σ	±0,53 (n=5)	±0,57 (n=5)	±5,95 (n=5)



Rys. 28. Wykres zależności siły potrzebnej do skruszenia ziarna materiału w funkcji czasu: dla polimeru XAD7 - czerwona przerywana linia i kompozytu X7-Si – niebieska ciągła linia

Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie fazy krzemionkowej do polimeru XAD7 powoduje ponad pięciokrotny wzrost wytrzymałości mechanicznej powstałego materiału w porównaniu z polimerem wyjściowym. Dodatkowo, możemy zauważyć, że wykres wytrzymałości kompozytu jest dwuschodkowy. Świadczy to o warstwowej budowie ziaren kompozytu X7-Si typu rdzeń-otoczka z ang. *„core-shell"*. Zewnętrzna warstwa ziarna tworząca cienką otoczkę, cechuje się małą wytrzymałością (pierwszy stopień na krzywej), podczas gdy rdzeń cechuje znacznie większa wytrzymałość na zgniatanie (drugi stopień). Nachylenie krzywych dostarcza informacji o elastyczności materiałów. Mniejsze nachylenie dla polimeru świadczy o jego większej elastyczności, z drugiej strony kompozyt o mniejszej elastyczności cechuje większa kruchość.

Powyższe dane potwierdzają, że dodatek krzemionki do polimeru XAD7 znacznie zmienia jego właściwości mechaniczne. Faza krzemionkowa usztywnia i wzmacnia strukturę powstałego materiału kompozytowego, ograniczając jednocześnie jego zdolność do pęcznienia. Można się spodziewać, zgodnie z niektórymi danymi literaturowymi [12, 168, 169], że obecność krzemionki również w tym przypadku podnosi odporność termiczną materiału. Obserwacja krzywych TG na Rys. 26 nie potwierdza jednak wyższej stabilności termicznej kompozytu w stosunku do czystego polimeru. Być może istotną rolę odgrywa tutaj porowatość materiału kompozytowego. Podniesienie wytrzymałości mechanicznej kompozytów polimerowo-krzemionkowych jest istotne z punktu widzenia potencjalnego wykorzystania materiałów polimerowych, w tym materiału kompozytowego X7-Si, jako adsorbentu stosowanego w zróżnicowanych warunkach procesowych.

9.2.3. Modyfikacje syntezy kompozytu polimerowo-krzemionkowego XAD7-Si

a) Temperaturowa modyfikacja syntezy

Synteza kompozytów polimerowo-krzemionkowych *metodą pęcznienia* jest wieloetapowa i zależy od wielu czynników. Spośród wielu zmiennych służących modyfikacji procesu otrzymywania materiałów kompozytowych, to zmiana temperatury wydaje się szczególnie obiecująca ze względu na łatwość kontroli i stosunkowo niskie koszty. Dodatkowo, modyfikację temperaturową można zastosować na różnych etapach syntezy zarówno w trakcie dostarczania prekursora krzemionki, jak i podczas jego transformacji do SiO_2. Wiadomo, bowiem że temperatura ma istotny wpływ na proces żelowania prekursorów krzemionkowych. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta szybkość hydrolizy i kondensacji alkoksysilanów, co wpływa na strukturę powstałego żelu krzemionkowego [170, 171]. Stwarza to tym samym duże możliwości modelowania struktury materiałów krzemionkowych i kompozytowych typu polimer-krzemionka.

Chcąc zbadać tę zależność, zmodyfikowano standardową procedurę syntezy poprzez przeprowadzenie transformacji TEOS-u w podwyższonej temperaturze (80°C) z zachowaniem etapu wprowadzania prekursora do ziaren polimeru

w temperaturze pokojowej. Otrzymany kompozyt oznaczono symbolem X7-SiT, zaś żel krzemionkowy otrzymany poprzez jego kalcynację Si-7T.

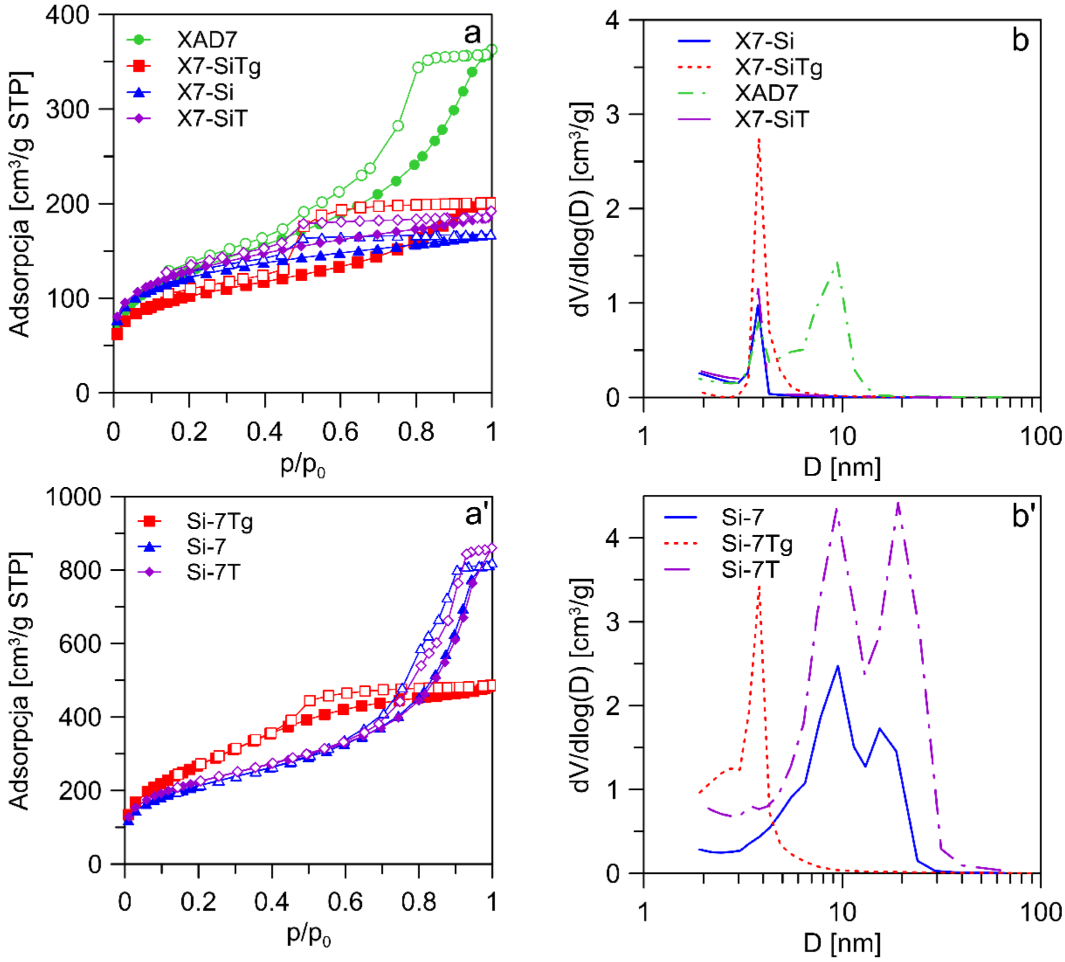
Drugi sposób temperaturowej modyfikacji syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych, dotyczy etapu nasączania matrycy XAD7 prekursorem. Stosowany w badaniach usieciowany porowaty polimer XAD7 w temperaturze pokojowej ma postać sztywnych ziaren o budowie amorficznej i rozwiniętej strukturze porów. Pomimo, że nasączenie polimeru prekursorem krzemionkowym w tej temperaturze powoduje znaczne pęcznienie ziaren, to mobilność łańcuchów polimerowych nie ulega zmianie i odpowiada ich mobilności w temperaturze pokojowej. W tym przypadku dyspersja krzemionki w nowo utworzonym materiale uzależniona jest od wielkości porów i przestrzeni międzyłańcuchowych, w których lokuje się prekursor na etapie nasączania. Chcąc otrzymać kompozyt o zmodyfikowanej budowie, celowe byłoby doprowadzenie polimeru do stanu elastycznego, co poza zmianą strukturalną matrycy, dodatkowo ułatwiłoby penetrację sieci przez cząsteczki prekursora. Przejście polimeru ze sztywnego stanu szklistego w elastyczny (z ang. *rubbery state*), można uzyskać poprzez jego ogrzanie powyżej temperatury zeszklenia (*Tg*). W temperaturze zeszklenia łańcuchy polimeru na skutek ruchów cieplnych i rozluźnienia sieci przechodzą w stan elastyczny, ale nie ulegają topnieniu [172, 173]. Stąd, drugą z zastosowanych temperaturowych modyfikacji syntezy materiału kompozytowego było nasączenie polimeru XAD7 prekursorem w podwyższonej temperaturze (150°C) tj. powyżej *Tg* polimeru i jego dalsza transformacja w temperaturze pokojowej. Uzyskane w ten sposób materiały oznaczono symbolami X7-SiTg (kompozyt) i Si-7Tg (krzemionka).

Tabela 5. Parametry charakteryzujące porowatość badanych materiałów obliczone w oparciu o pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz zawartość krzemionki określona termograwimetrycznie [164]

Nazwa próbki	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_{PSD1} [nm]	D_{PSD2} [nm]	%SiO_2
XAD7	459	0,56	3,8	9,4	-
X7-Si	430	0,26	3,8	-	25
X7-SiT	460	0,30	3,8	-	21
X7-SiTg	363	0,31	3,8	-	12
Si-7	756	1,27	9,5	15,0	-
Si-7T	805	1,33	9,3	19,1	-
Si-7Tg	995	0,75	3,8	-	-

** Wielkości $D_{PSD1,2}$ obliczono metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu, wartości średnic odpowiadają pikom funkcji rozkładu objętości porów.*

Kompozyty polimerowo-krzemionkowe otrzymane w wyniku temperaturowych modyfikacji syntezy (X7-SiT i X7-SiTg) cechują się odmiennymi właściwościami aniżeli materiał otrzymany metodą klasyczną (X7-Si). Jak łatwo zauważyć (Tabela 5), kompozyty różnią się przede wszystkim zawartością krzemionki. Materiał X7-SiTg zawiera dwukrotnie mniej SiO_2 niż kompozyt otrzymany bez modyfikacji i kompozyt X7-SiT. Może to wynikać z zastosowania dodatkowego płukania etanolem ogrzanego polimeru nasączonego nadmiarem TEOS-u. Alkohol prawdopodobnie powoduje zmycie zewnętrznej warstwy prekursora, ale również w pewnym stopniu wymywa część prekursora znajdującą się w porach polimeru. Z drugiej jednak strony, parametry charakteryzujące porowatość uzyskane w oparciu o pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu dla kompozytów syntezowanych w różnych warunkach nie różnią się diametralnie (Rys. 29, Rys. 30 i Tabela 5).



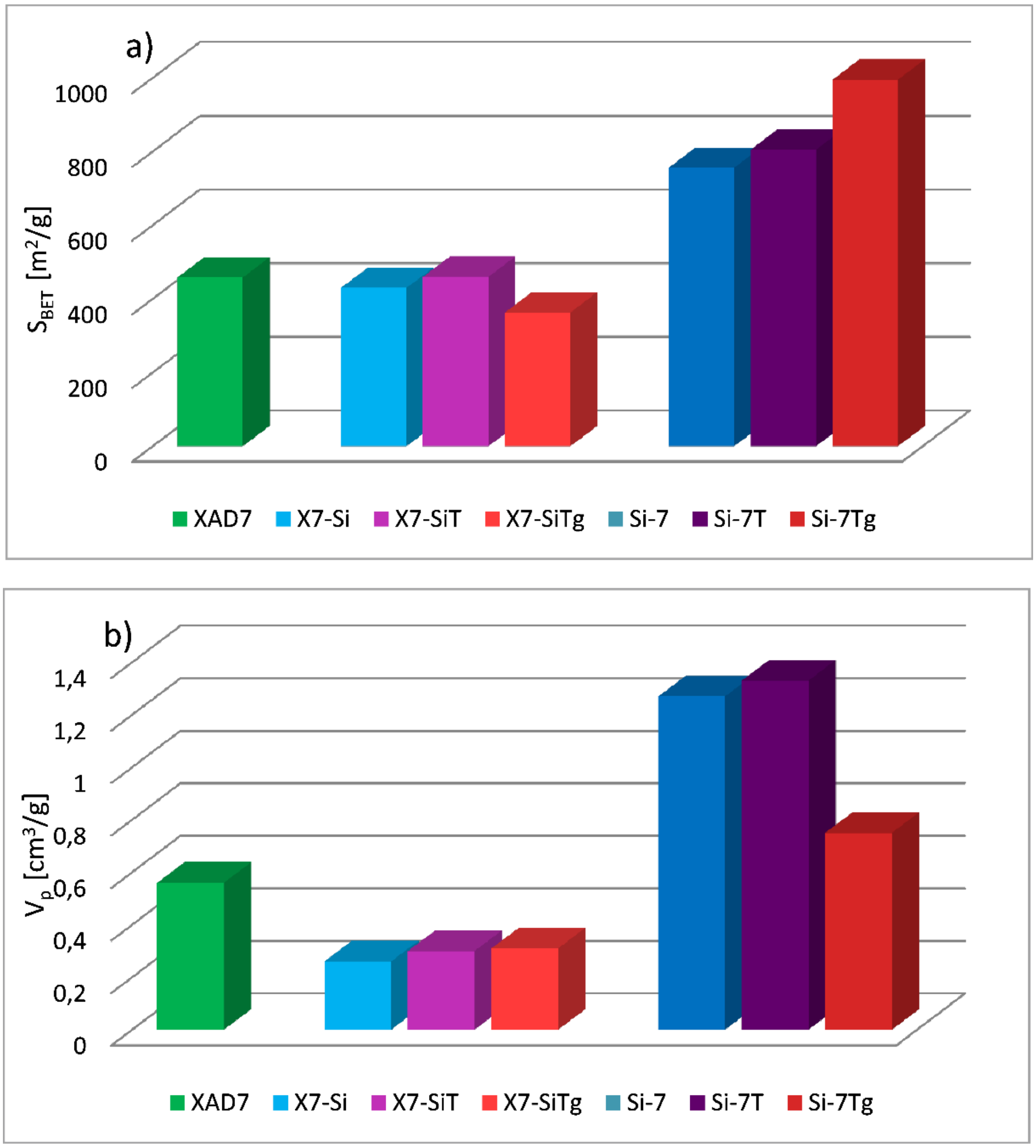
Rys. 29. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla niemodyfikowanego polimeru XAD7, kompozytów X7-Si, X7-SiTg i X7-SiT (a) i żeli krzemionkowych Si-7, Si-7Tg i Si-7T (a') wraz z odpowiadającymi im krzywymi rozkładu objętości porów (b i b') obliczonymi metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu [139]

Wszystkie izotermy adsorpcji/desorpcji azotu pokazane na Rys. 29 można zakwalifikować do typu IV charakterystycznego dla materiałów mezoporowatych o szerokim rozkładzie PSD. Ciekawym jest to, że kształt izoterm adsorpcji/desorpcji N_2 dla wszystkich materiałów polimerowo-krzemionkowych jest bardzo podobny. Należy mieć na uwadze, że krzywe rozkładu PSD (Rys. 29 b) zostały obliczone z gałęzi desorpcyjnej izotermy, na której widoczny jest wyraźny spadek wielkości zaadsorbowanego azotu przy ciśnieniu względnym p/p_0 ok. 0,4. Natomiast, przy tym p/p_0 nie obserwuje się gwałtownego wzrostu wielkości adsorpcji azotu, a proces ten zachodzi niemal liniowo wraz ze wzrostem ciśnienia. Taki przebieg izoterm może wskazywać na istnienie w badanych materiałach porów o butelkowym kształcie. Parametry porowatości dla badanych materiałów obliczone z danych adsorpcji azotu zebrane są w Tabeli 5. Kompozyt X7-SiTg cechuje najniższa powierzchnia

właściwa, przy zachowaniu stosunkowo dużej objętości porów. Prawdopodobnie wynika to z faktu, że żel krzemionkowy w mniejszym stopniu zapełnia pory polimerowe w porównaniu z próbkami X7-Si i X7-SiT. Należy pamiętać, że w tym przypadku może to wynikać z jego niższej zawartości w ogólnej masie próbki. Tym samym ma on mniejszy wkład w powierzchnię właściwą kompozytu (Tabela 5). Najwyższa wartość S_{BET}, prawie identyczna z wielkością powierzchni zmierzoną dla czystego polimeru i stosunkowo duża całkowita objętość porów kompozytu X7-SiT sugeruje, że utworzona krzemionka posiada wysoką porowatość i ma znacznie większy udział w ogólnej porowatości materiału. Na Rys. 30 pokazano w sposób graficzny, w nieco innej formie, porównanie dwóch podstawowych parametrów charakteryzujących porowatość, jakimi są powierzchnia właściwa i całkowita objętość porów. Takie przedstawienie danych umożliwia w łatwiejszy sposób śledzenie zmian tych parametrów dla danej serii próbek. Jak widać w przypadku materiałów kompozytowych powierzchnia właściwa (z wyjątkiem próbki X7-SiTg) oraz całkowita objętość porów są podobne. Kalcynacja różnicuje istotnie próbki.

W wyniku wysokotemperaturowej obróbki kompozytów uzyskano żele krzemionkowe o bardzo wysokiej porowatości. Wszystkie cechuje duża powierzchnia właściwa oraz wysoka całkowita objętość porów (Rys. 30, Tabela 5). Różnią się one jednak znacznie pod względem rozmiarów porów, a szczególnie odbiega w tym zakresie próbka Si-7Tg. Dla niej obserwuje się też wyraźnie niższą całkowitą objętość porów. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla próbek Si-7 i Si-7T mają zbliżony kształt (Rys. 29 a’). Dlatego też, krzywe rozkładu objętości porów obliczone metodą BJH mają podobny przebieg. Obie mają charakter bimodalny, jednak w przypadku próbki Si-7T drugie maksimum piku na krzywej PSD przesunięte jest nieco w stronę większych mezoporów w stosunku do próbki Si-7 (Rys. 29 b’). Próbka Si-7T posiada także wyższą wartość S_{BET} (Tabela 5). Z kolei próbka Si-7Tg odbiega znacznie od pozostałych pod względem strukturalnym. Cechuje ją znacznie większa powierzchnia właściwa oraz obecność jednorodnych wąskich porów o mniejszej objętości, w porównaniu do krzemionek Si-7 i Si-7T. Świadczyć to może o dużym wpływie wzrostu elastyczności polimeru na sposób rozmieszczenia prekursora wewnątrz sieci na etapie syntezy kompozytu. Ogrzewanie polimeru powyżej temperatury zeszklenia, skutkuje zmianą jego wewnętrznej

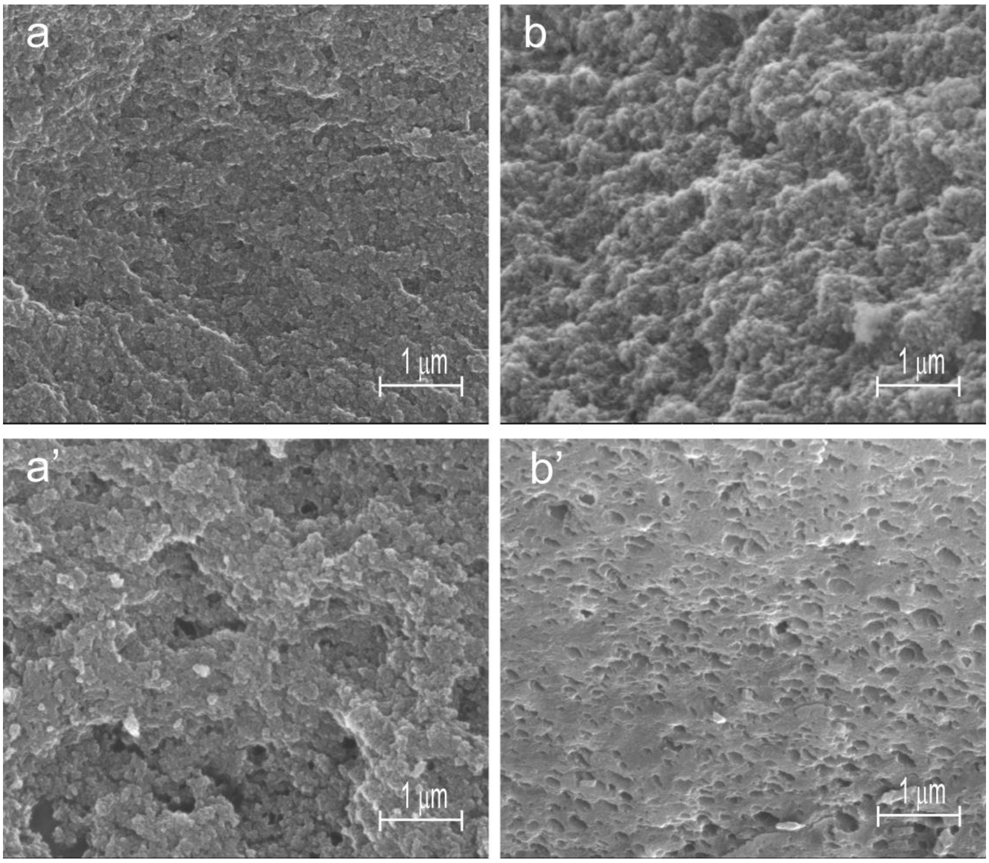
struktury i powoduje większą swobodę łańcuchów polimerowych. Ma to odbicie w odmiennej strukturze krzemionki Si-7Tg otrzymanej po kalcynacji kompozytu.



Rys. 30. Histogramy ukazujące różnice w wielkości powierzchni właściwej (a) oraz objętości porów (b), wszystkich badanych próbek

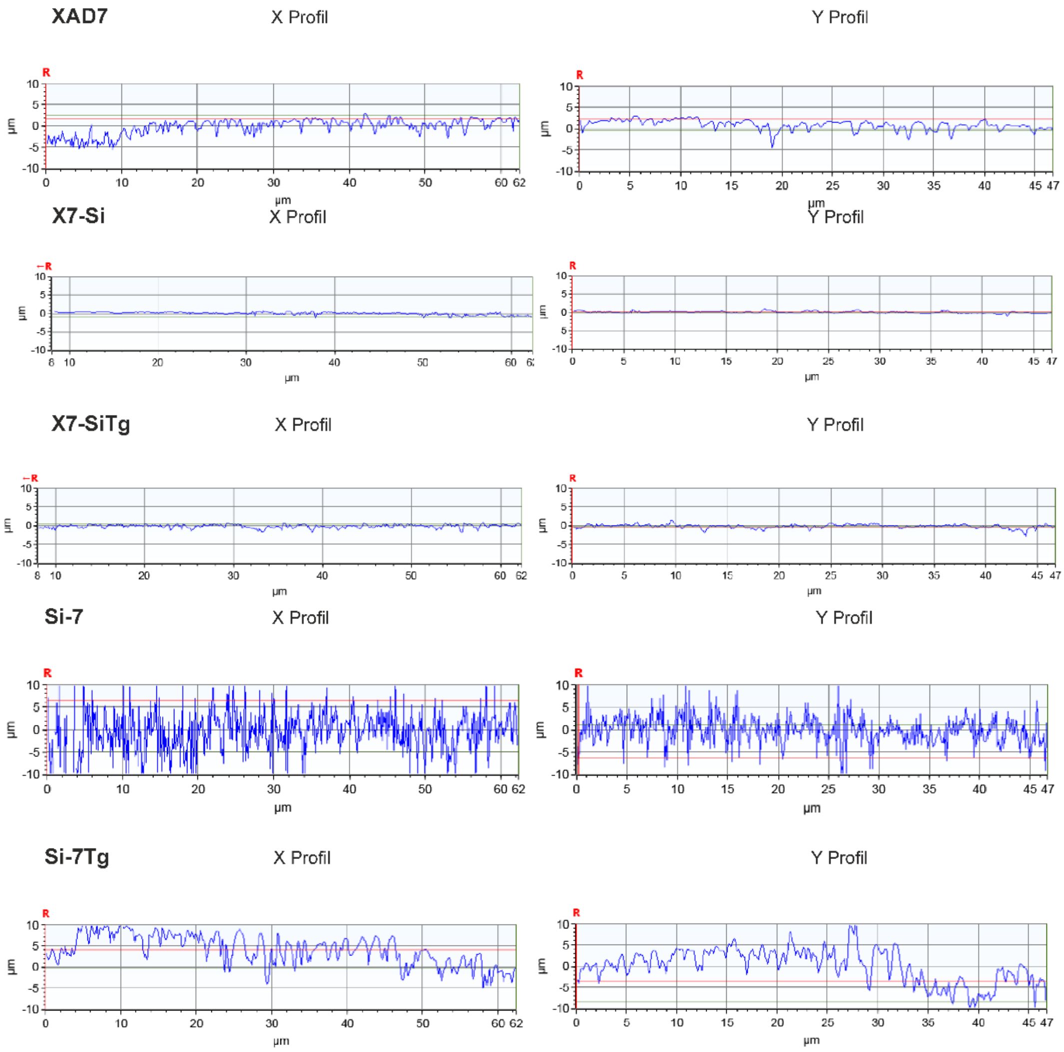
Aby sprawdzić jak wpływa podwyższenie temperatury prowadzenia syntezy powyżej *Tg* polimeru na morfologię uzyskanych produktów dokonano analizy mikroskopowej wnętrza ich ziaren i porównano uzyskane obrazy z materiałami niemodyfikowanymi. Mikrografie kompozytów X7-Si i X7-SiTg (Rys. 31 a i a') wskazują na duże podobieństwo ich budowy, wynikające prawdopodobnie z dużej

zawartości polimeru. Materiały te różnią się gęstością upakowania cząstek. Próbkę X7-SiTg cechuje luźniejsza struktura i obecność wolnych przestrzeni, w przeciwieństwie do X7-Si, który zbudowany jest z gęsto upakowanych cząstek. Mikrografie czystych krzemionek (Rys. 31 b i b’) prezentują znaczące różnice pomiędzy sobą. Żel krzemionkowy uzyskany bez modyfikacji, zbudowany jest z gęsto upakowanych nanosfer, które zachowują swój kształt pomimo procesu kalcynacji. Z kolei krzemionka Si-7Tg ma formę monolitu, w którym występują liczne makropory powstałe prawdopodobnie w procesie kalcynacji, na skutek odparowywania lotnych produktów termicznego rozkładu polimeru. Wprowadzenie prekursora do polimeru ogrzanego powyżej temperatury zeszklenia, powoduje jego równomierne rozmieszczenie wewnątrz sieci polimeru, w efekcie czego krzemionka utworzona w wyniku hydrolizy i kondensacji ma formę homogenicznej fazy ciągłej.



Rys. 31. Mikrografie SEM wnętrza ziaren kompozytów X7-Si (a) i X7-SiTg (a)’ oraz żeli krzemionkowych Si-7 (b) i Si-7Tg (b’) [164]

Wnętrza ziaren kompozytów i żeli krzemionkowych przebadano pod kątem chropowatości przy użyciu profilometru optycznego. Na Rys. 32 przedstawiono profile chropowatości wzdłuż dwóch osi X i Y. Oś X przedstawia chropowatość powierzchni wzdłuż promienia ziarna, a oś Y reprezentuje chropowatość w kierunku do niej prostopadłym, równolegle do powierzchni zewnętrznej cząstki. W ten sposób uzyskuje się obraz niejednorodności materiału w pewnej objętości próbki. W obrębie każdej z próbek oba prezentowane profile są bardzo podobne, co dowodzi, że cząstki wykazują podobne cechy we wszystkich kierunkach, a uzyskane materiały są strukturalnie jednorodne. Wprowadzenie krzemionki do polimeru powoduje znaczne wygładzenie profili dla X7-Si, wynika to z lokowania się nanocząstek żelu w wolnych przestrzeniach matrycy XAD7. W przypadku modyfikowanego kompozytu X7-SiTg chropowatość jest większa niż X7-Si. Może to wynikać z luźniejszej struktury kompozytu X7-SiTg (uwidocznionej na mikrografiach SEM, część a' Rys. 31). Profile zmierzone dla czystych krzemionek wskazują, że najbardziej chropowate jest wnętrze próbki Si-7. Związane jest to prawdopodobnie ze specyficzną formą ziarnową utworzonego żelu krzemionkowego, który ma postać gęsto upakowanych nanosfer. Struktury te są odwzorowane na profilach w postaci ostrych, blisko położonych pasm o dużej amplitudzie. Z kolei w przypadku krzemionki Si-7Tg profil ma postać szerszych pasm o mniejszej amplitudzie. Wynik ten pozostaje w zgodzie z obrazem SEM, który wskazuje, że Si-7Tg ma formę monolitu poprzetykanego licznymi makroporami.

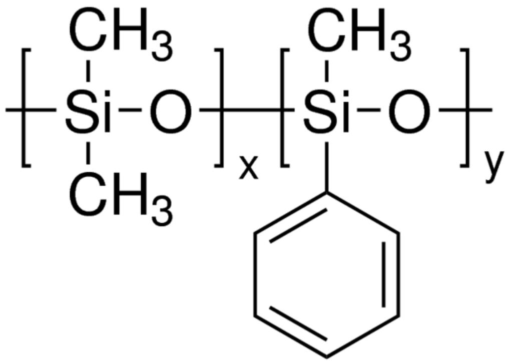


Rys. 32. Profile chropowatości otrzymane dla wnętrza ziaren badanych materiałów: polimeru XAD7, kompozytów: X7-Si, X7-SiTg i krzemionek Si-7 i Si-7Tg [164]

Z przeprowadzonych badań wynika, że temperatura w jakiej odbywa się proces wprowadzania prekursora krzemionki do wnętrza polimeru jest ważnym parametrem determinującym właściwości zarówno kompozytów, jak i żeli krzemionkowych. Szczególnie ciekawe materiały otrzymuje się w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia matrycy polimerowej.

b) Synteza z dodatkiem substancji rozluźniającej sieć polimeru tzw. ekspandera

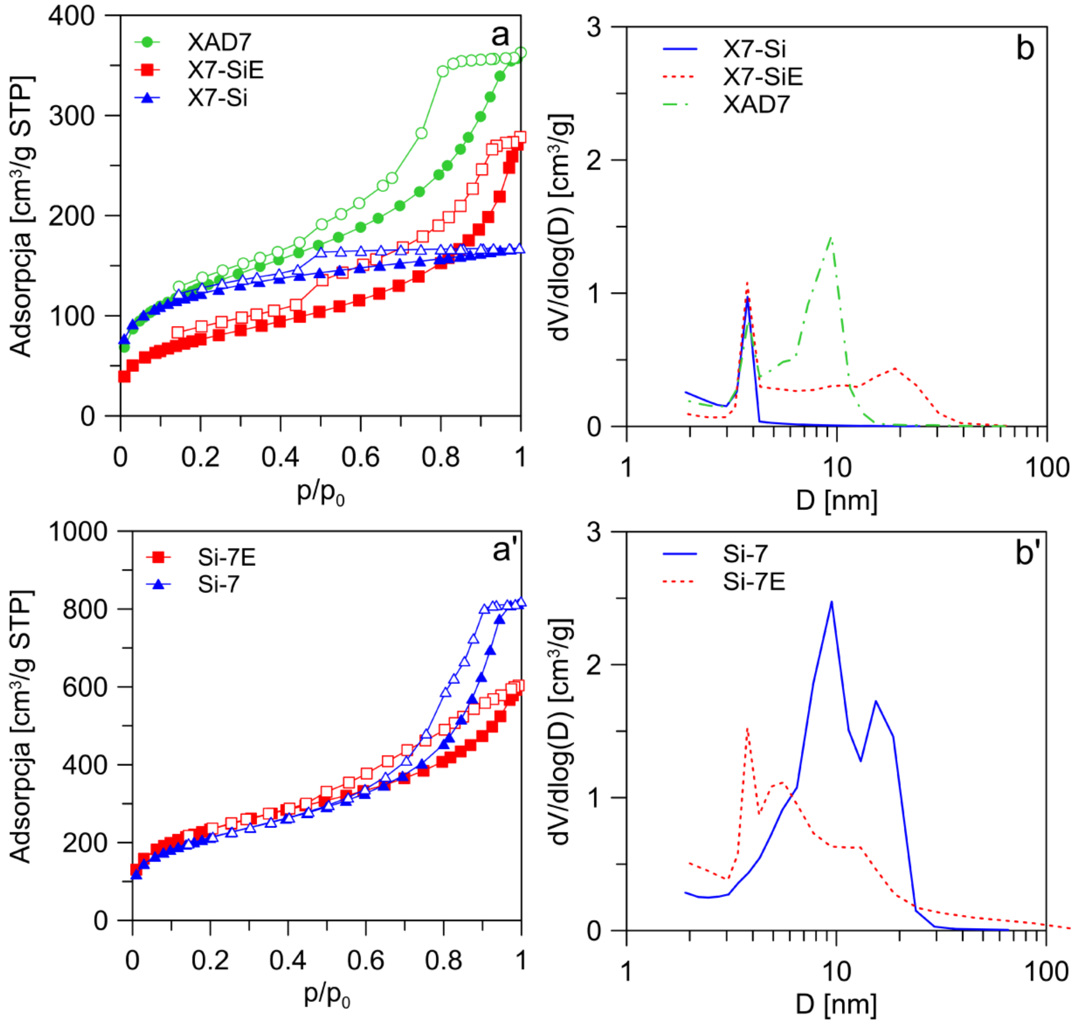
Wiele doniesień literaturowych dotyczących otrzymywania nowych materiałów przedstawia metody optymalizacji ich właściwości sorpcyjnych i regulowania wielkości porów. W przypadku adsorpcji związków wielkocząsteczkowych np. leków, pestycydów, barwników itp. ważne jest, by stosowany adsorbent posiadał odpowiednie parametry porowatości. Powinien mieć nie tylko dużą powierzchnię właściwą oraz całkowitą objętość porów, ale również odpowiednio dużą średnicę porów, aby cząsteczki adsorbatu mogły swobodnie wypełnić wolne przestrzenie. W przypadku klasycznej syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych *metodą pęcznienia*, otrzymane materiały charakteryzują się stosunkowo dużymi wartościami S_{BET} i V_p, jednak wielkość ich porów mieści się w zakresie mikro- i mezoporów. Z tego względu, celowe staje się modyfikowanie tego typu materiałów w kierunku poszerzenia średnicy ich porów przy zachowaniu wysokiej powierzchni sorpcyjnej i objętości porów. Aby uzyskać taki efekt, podjęto próbę modyfikacji syntezy poprzez dodatek drugiego składnika ciekłego tzw. „ekspandera", którego zadaniem jest jedynie rozluźnienie struktury polimeru w trakcie syntezy. W przypadku usieciowanych polimerów struktura ta jest charakterystyczna i obejmuje tak, jak wspomniano wcześniej (Rozdz. 1.3) bardzo małe obiekty - nuklee (10-20 nm), które są w zasadzie nieporowate oraz obiekty większe - mikrosfery (50-100 nm) i ich agregaty (nawet powyżej 1000 nm) [30]. Pomiędzy mikrosferami, powstaje sieć połączonych porów o różnych rozmiarach w przedziale mezo- i makroporów. O wyborze neutralnego czynnika spęczniającego zadecydowała obserwacja znacznego pęcznienia żywicy XAD7 w oleju silikonowym DC550 (polifenylmetyldimetylosiloksan), o wzorze półstrukturalny fragmentu sieci przedstawionym na Rys. 33. Olej silikonowy DC550 jest odporny na działanie czynników oksydacyjnych, ma wysoką odporność termiczną, dobrze miesza się z innymi fazami krzemoorganicznymi np. z TEOS, jest powszechnie używany jako lubrykant/smar i środek do sterylizacji [174]. Z drugiej strony jest stosunkowo łatwo usuwalny przy użyciu powszechnie stosowanych rozpuszczalników np. acetonu, toluenu.



Rys. 33. Wzór półstrukturalny fragmentu cząsteczki oleju silikonowego DC550 [175]

Z punktu widzenia otrzymywania materiałów kompozytowych *metodą pęcznienia* istotne było sprawdzenie zdolności wnikania silikonu DC550 w ziarna polimeru XAD7, ponieważ ma on postać liniowego polimeru o masie > 50 tys. Da., czyli znacznie większej niż TEOS. W tym celu, zmierzono pęcznienie matrycy XAD7 w czystym silikonie i roztworze DC550 z TEOS-em (1:3 v/v). Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że olej silikonowy z łatwością wnika w ziarna polimeru XAD7, powodując jego znaczne pęcznienie $SD_v\%=165\%$, większe niż dla czystego prekursora krzemionki $SD_v\%=145\%$. Roztwór oleju z TEOS-em także powoduje rozluźnienie sieci polimeru i w efekcie jego spęcznienie, w stopniu nieco większym niż sam TEOS $SD_v\%=155\%$. Stąd wybór silikonu jako czynnika dodatkowo zwiększającego pęcznienie sieci polimeru w syntezie materiałów krzemionkowych typu XAD7-SiO_2 wydaje się być w pełni uzasadniony. Kompozyt X7-SiE uzyskano w wyniku modyfikacji klasycznej syntezy, poprzez użycie do nasączenia polimeru XAD7 roztworu silikonu DC550 z TEOS-em w proporcji 1:3 v/v.

Na Rys. 34 pokazano izotermy azotowe dla omawianych próbek, a w Tabeli 6 zebrano parametry charakteryzujące porowatość tych materiałów obliczone na podstawie izoterm azotu. Wyniki przedstawiono dla wyjściowego polimeru (XAD7) oraz odpowiednio materiałów kompozytowych (X7-Si i X7-SiE) i krzemionkowych (Si-7 i Si-7E). Dodatkowo różnice w strukturze chemicznej i morfologii uzyskanych materiałów kompozytowych zobrazowano przy użyciu spektroskopii FT-IR ATR (Rys. 35) oraz mikroskopii sił atomowych AFM (Rys. 36). Z kolei morfologię czystych materiałów krzemionkowych zbadano mikroskopowo techniką SEM (Rys. 37).



Rys. 34. Izotermy adsorpcji/desorpcji azotu dla niemodyfikowanego polimeru XAD7, kompozytów X7-Si i X7-SiE (a) i żeli krzemionkowych Si-7 i Si-7E (a') wraz z odpowiadającymi im krzywymi rozkładu objętości porów (b i b') obliczonymi metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu

Analiza porowatości otrzymanej próbki kompozytowej X7-SiE (Tabela 6, Rys. 34 a i b), wskazuje na uzyskanie materiału zawierającego dwie grupy porów o dużo większej objętości (V_p) w porównaniu do kompozytu (X7-Si) otrzymanego bez stosowania DC550. Co ciekawe, średnica szerszej grupy porów X7-SiE jest niemal dwukrotnie większa niż w wyjściowym polimerze. Z kolei powierzchnia właściwa zmodyfikowanego materiału jest znacznie mniejsza niż dla polimeru i niemodyfikowanego kompozytu, co wynika z obecności porów o tak dużej średnicy. Zmiana kształtu izoterm i pojawienie się drugiej grupy porów w próbce X7-SiE, świadczy o wpływie dodatku oleju silikonowego na strukturę sieci polimeru. W trakcie klasycznej syntezy w środowisku wodnym, transformacji prekursora krzemionki towarzyszy kurczenie się sieci XAD7, a powstały żel

krzemionkowy wypełnia pory i wolne przestrzenie pomiędzy łańcuchami polimeru. Dodatek ekspandera, który jest nierozpuszczalny w środowisku wodnym, nie tylko sprzyja znacznemu pęcznieniu sieci polimeru i ułatwia wnikanie TEOS-u, ale może zapobiegać kurczeniu się sieci w trakcie hydrolizy i kondensacji, co skutkuje poszerzeniem porów w preparacie finalnym. Z drugiej strony, można by się obawiać, że dodatek oleju będzie utrudniać transformację tetraetoksysilanu do żelu krzemionkowego, poprzez ograniczenie kontaktu międzyfazowego (roztwór wodny-polimer nasączony roztworem DC550:TEOS). Jednak ilość powstałego SiO_2 w kompozycie X7-SiE dochodząca do 30% jest nawet nieco wyższa niż w przypadku X7-Si. Oznacza to brak wpływu obecności silikonu na efektywność i wydajność transformacji TEOS w badanym układzie.

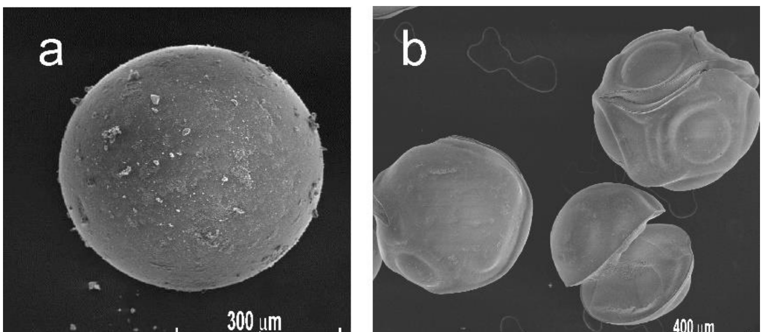
Tabela 6. Parametry charakteryzujące porowatość badanych materiałów obliczone w oparciu o pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu oraz zawartość krzemionki określona termograwimetrycznie

Nazwa próbki	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_{PSD1} [nm]	D_{PSD2} [nm]	%SiO_2
XAD7	459	0,56	3,8	9,4	
X7-Si	430	0,26	3,8	-	25
X7-SiE	278	0,43	3,4	189,0	30
Si-7	756	1,27	9,5	15,0	
Si-7E	844	0,93	3,8	5,6;13,0	

** Wielkości $D_{PSD1,2}$ obliczono metodą BJH na podstawie izoterm desorpcji azotu, wartości średnic odpowiadają pikom funkcji rozkładu objętości porów.*

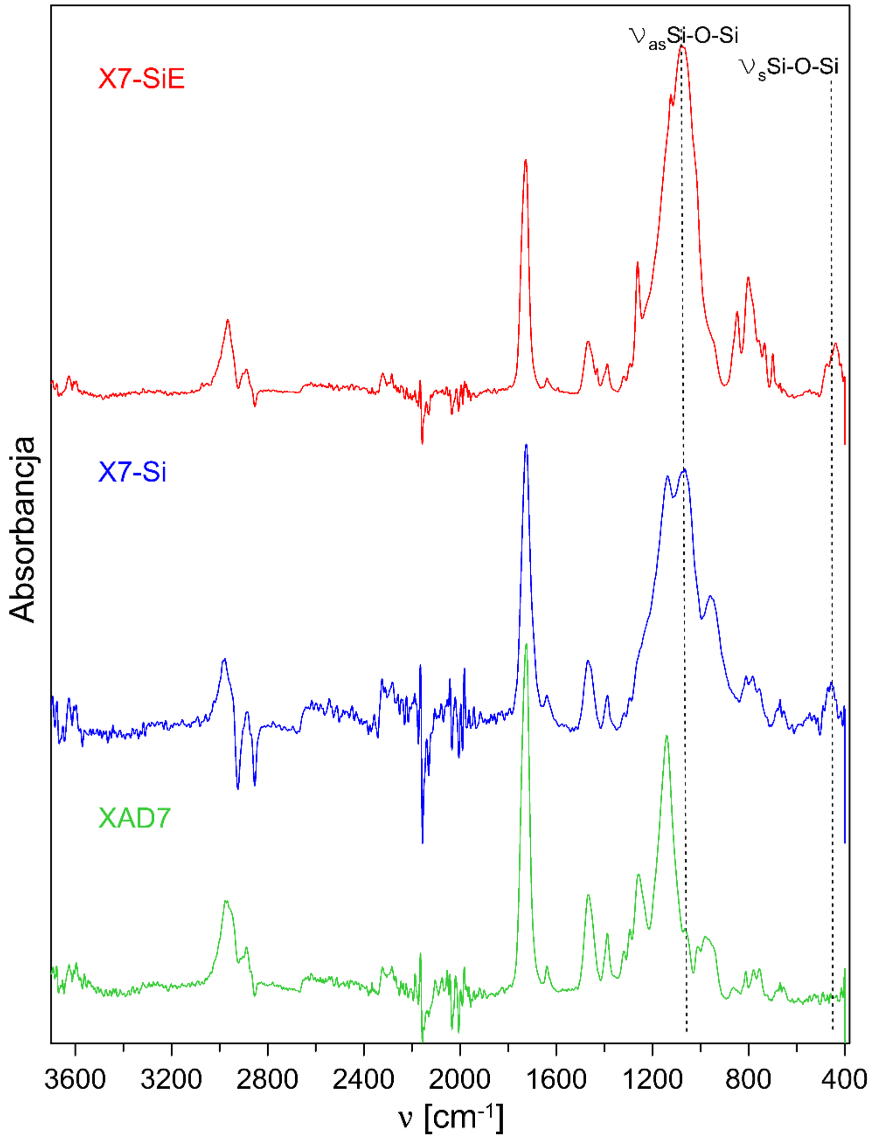
W przypadku krzemionki uzyskanej po kalcynacji kompozytu X7-SiE widać wyraźnie, że jest to materiał wysokoporowaty podobnie jak ten uzyskany bez modyfikacji Si-7 (Tabela 6.) Jednocześnie można zaobserwować, że kształt izotermy Si-7E (Rys. 34 b) jest zbliżony do kształtu wyjściowego kompozytu, podobnie jak rozkład wielkości porów (Rys. 34 b'), w którym wyróżniamy dwie grupy porów:

pory wąskie (z maksimum piku przy 3,8 nm) i szerokie (z maksimum piku przy 13 nm). Dodatkowo w materiale tym pojawia się trzecia grupa porów o średnicy D=5,6 nm. Efekt ten jest związany z pojawieniem się w trakcie syntezy kompozytu z udziałem silikonu, drugiej grupy szerokich porów. Powstały żel krzemionkowy ma postać repliki wolnych przestrzeni w rozluźnionej strukturze na skutek działania roztworu TEOS-u i DC550 jako ekspandera sieci XAD7. Otrzymany żel krzemionkowy różni się nie tylko wewnętrzną strukturą, ale także morfologią ziaren, co przedstawiono na mikrografiach SEM (Rys. 35). Dodatek ekspandera skutkuje powstawaniem krzemionki o nieidealnie kulistym kształcie z pofałdowaną nierównomiernie powierzchnią (Rys. 35 b), w przeciwieństwie do żelu uzyskanego klasyczną metodą, który ma postać idealnych sfer (Rys. 35 a). Różnice te najprawdopodobniej mają związek z odmiennym zachowaniem się polimeru w trakcie syntezy kompozytu w obecności silikonu. Jak zauważono wcześniej, dodatek silikonu zwiększa stopień pęcznienia sieci rozluźniając strukturę polimeru i zapobiegając jej kurczeniu w roztworze wodnym. W rezultacie wewnętrzna struktura sieci ulega zmianie i tworzą się większe pory, które następnie wypełniane są krzemionką. Skutkiem tego faza krzemionkowa w materiale kompozytowym X7-SiE tworzy większe i mniejsze domeny, zależne od wielkości wolnych przestrzeni. Natomiast w przypadku materiału otrzymanego bez dodatku DC550 obserwuje się równomierne rozproszenie krzemionki, a w konsekwencji ziarna krzemionki Si-7 powstałe po usunięciu fazy polimerowej mają regularny kształt.



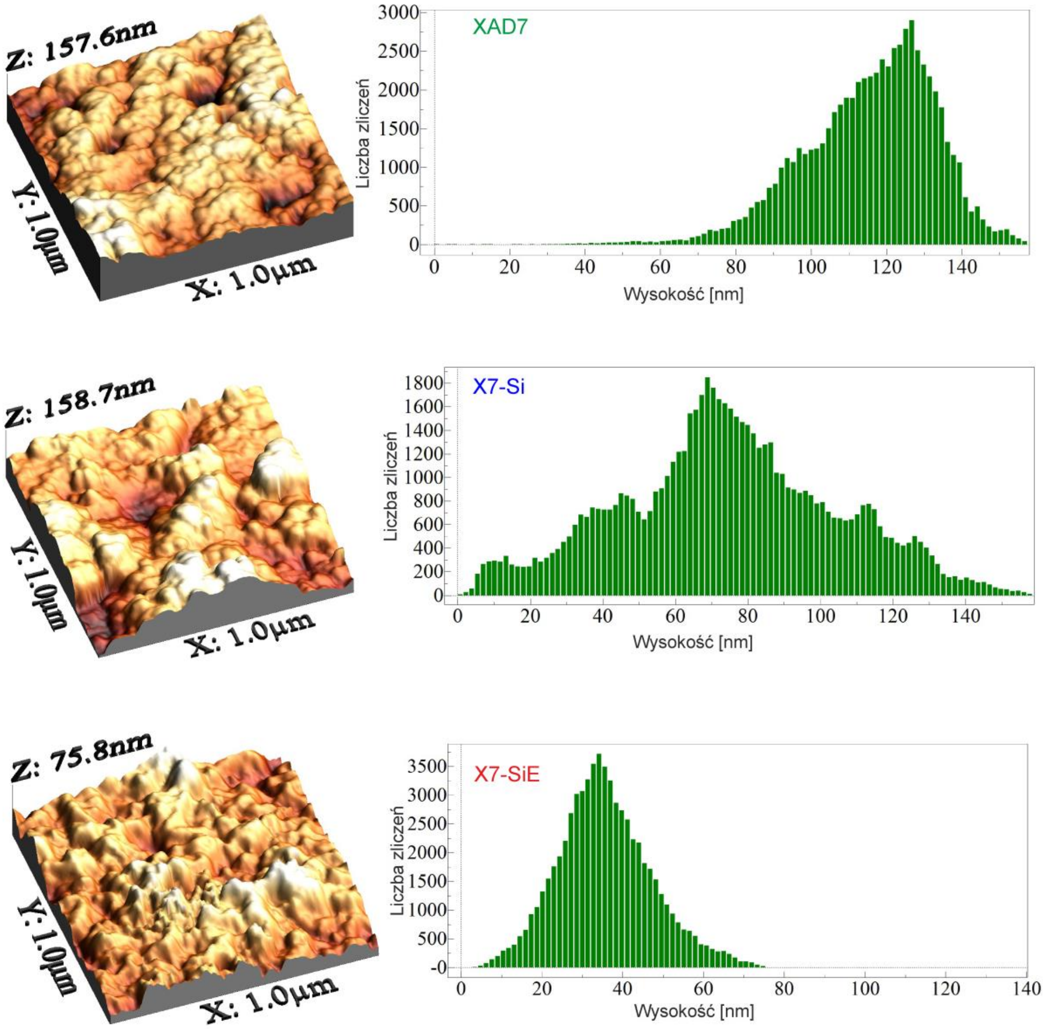
Rys. 35. Mikrografie SEM ziaren żeli krzemionkowych Si–7 (a), Si-–E (b)

Pomimo widocznych różnic morfologicznych i strukturalnych analiza FT-IR ATR (Rys. 36) potwierdza, że powstały żel krzemionkowy w próbce X7-SiE, ma zbliżona budowę chemiczną do tej w niemodyfikowanym materiale. Świadczą o tym podobieństwo widm dla obu badanych materiałów kompozytowych i obecność pasm charakterystycznych dla żelu krzemionkowego: ~1100-1080 cm^{-1} (drgania asymetryczne rozciągające grupy Si-O-Si) oraz ~438 cm^{-1} (drgania zginające grupy Si-O-Si) [176-178]. Ponadto na widmie dla zmodyfikowanego kompozytu możemy zaobserwować dodatkowe drgania zginające w obszarze 750-850 cm^{-1} pochodzące od pierścienia aromatycznego, co świadczy o śladowej pozostałości oleju silikonowego w utworzonym kompozycie.



Rys. 36. Widma FT-IR ATR polimeru XAD7, kompozytuX7-Si oraz X7-SiE uzyskanego z dodatkiem ekspandera

Analiza AFM wskazuje, że kompozyty uzyskane z dodatkiem i bez ekspandera różnią się między sobą, a także są odmienne od XAD7 pod względem morfologii i chropowatości ziaren (Rys. 37). Na podstawie załączonych obrazów powierzchni ziaren (lewa strona rysunku 37) i rozkładów wysokości miejsc powierzchniowych/chropowatości (prawa strona rysunku 37) można wnioskować, że dodatek krzemionki powoduje wygładzenie powierzchni uzyskanych materiałów kompozytowych, na skutek lokowania się nanocząstek krzemionki w wolnych przestrzeniach polimeru. Wysokości nierówności w próbce X7-Si są prawie dwukrotnie mniejsze w porównaniu do czystego polimeru. Jednocześnie, zróżnicowanie nierówności powierzchni jest większe i mieści się w granicach 0 – 160 nm.



Rys. 37. Obrazy 3D AFM (lewa strona rysunku) i odpowiadające im profile chropowatości (prawa strona rysunku): polimeru XAD7 oraz kompozytów X7-Si i X7-SiE

Powierzchnia materiału otrzymanego w obecności oleju silikonowego jest bardziej jednorodna (wąski rozkład nierówności powierzchniowych) w porównaniu do kompozytu X7-Si, jak i wyjściowego polimeru XAD7. Maksymalna wysokość nierówności powierzchni w piku rozkładu X7-SiE wynosi ok. 35 nm, ale mieści się w stosunkowo wąskim przedziale 0 – 80 nm. Powyższe obserwacje korelują z wartością parametru *Ha* reprezentującego średnią wysokość nierówności powierzchniowych. Parametr ten przyjmuje wartości 36 nm, 75 nm i 116 nm odpowiednio dla X7-SiE, X7-Si i XAD7. Duży udział małych wysokości w przypadku próbki X7-SiE może wskazywać, że olej silikonowy efektywnie rozluźnia sieć polimeru, polepszając penetrację i wnikanie TEOS-u do wnętrza ziaren polimeru. Ponadto, wydaje się, że dodatkowo zapobiega on kurczeniu się sieci w trakcie transformacji prekursora, co przyczynia się do lepszego wypełnienia porów matrycy fazą krzemionkową.

Podsumowując można stwierdzić, że dodatek silikonu do prekursora krzemionki w czasie syntezy materiału polimerowo-krzemionkowego nie wpływa na wydajność procesu żelowania i jakość powstałego żelu krzemionkowego. Na skutek modyfikacji powstaje wysokoporowaty kompozyt o jednorodnej powierzchni ziaren i niskiej chropowatości. Dodatkowo materiał ten cechuje powstanie grupy porów o większej średnicy, co jest niezwykle pożądane przy potencjalnym zastosowaniu tego materiału do adsorpcji cząstek o większych rozmiarach. Powstały po kalcynacji żel krzemionkowy, ma postać nieregularnych ziaren o unikalnej morfologii i bardzo wysokiej porowatości.

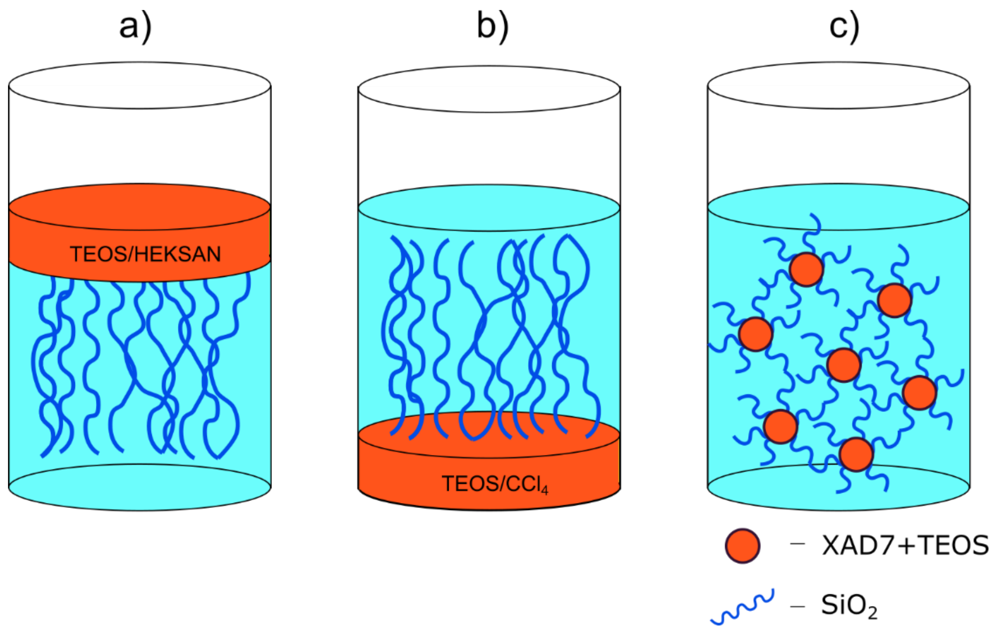
c) Synteza z dodatkiem surfaktantu

Kluczowym etapem syntezy kompozytów polimerowo-krzemionkowych *metodą pęcznienia* jest transformacja prekursora krzemionki w SiO_2 w roztworze wodnym o określonym pH. Ziarna polimeru z wypełnionym przez prekursor wnętrzem (systemem porów i szkieletem polimerowym) zwilżają się w roztworze wodnym zastosowanego katalizatora, co powoduje hydrolizę prekursora i jednoczesną kondensację powstałego kwasu krzemowego. Umieszczenie ziaren polimeru nasączonego TEOS-em w fazie wodnej o ustalonym pH skutkuje ustaleniem się równowagi początkowo w układzie

polimer – roztwór wodny katalizatora – TEOS, a z upływem czasu w układzie polimer – roztwór wodny katalizatora – etanol – kwas krzemowy. Zarówno etanol jak i kwas krzemowy, będące produktami hydrolizy TEOS-u, konkurują do powierzchni polimeru jak i jego wnętrza powodując zróżnicowane pęcznienie. Tak powstały układ jest więc niezwykle złożony pod względem adsorpcyjno – absorpcyjnym. Jednakże, z dotychczasowych obserwacji prowadzonych podczas preparatyki kompozytów wynika, że kondensacja kwasu krzemowego zachodzi wewnątrz ziaren matrycy polimerowej i/lub na ich powierzchni, a w fazie objętościowej nie pojawia się dodatkowa faza krzemionkowa. Modyfikacje warunków syntezy poprzez zmianę temperatury bądź dodatek oleju silikonowego również nie przyczyniają się do wytworzenia fazy nieorganicznej poza ziarnami matrycy polimerowej.

Ciekawym kierunkiem modyfikacji syntezy, pozwalającej na uzyskanie różnych produktów krzemionkowych wydaje się być dodanie substancji rozpuszczalnej w fazie wodnej i wykazującej aktywność w stosunku do powierzchni polimeru. Substancje, które spełniają te wymagania to surfaktanty m.in. bromek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB) stosowany w syntezie uporządkowanych materiałów krzemionkowych. Dodatek surfaktantu do mieszaniny reakcyjnej polimer–prekursor–roztwór wodny katalizatora, wpływa w istotny sposób na stan równowagi w układzie. Można mieć pewność, że surfaktant będzie miał tendencję do adsorpcji na granicy faz polimer-roztwór. Należy się spodziewać, że adsorpcja surfaktantu wymusza, w związku ze specyfiką adsorpcji z fazy ciekłej, jednoczesną desorpcję prekursora krzemionki z fazy polimerowej, powodując jego podział pomiędzy fazę polimerową i roztwór wodny. Układy złożone z alkoksysilanów i związków powierzchniowo czynnych zostały stosunkowo dobrze przebadane i opisane ze względu na ich wykorzystanie do produkcji mezoporowatych uporządkowanych materiałów krzemionkowych takich, jak MCM-41, MCM-48, SBA-3, SBA-15 czy MSF [179]. Udowodniono, że dodatek surfaktantu np. chlorku trimetyloheksadecyloamoniowego do układu reakcyjnego wpływa na kinetykę transformacji TEOS-u do żelu krzemionkowego, przyspieszając ją nawet 2000 razy [180]. W przypadku włókien krzemionkowych typu MSF (z ang. *Mesoporous Silica Fibers*) syntezę prowadzi się w układzie dwufazowym woda/olej. Prekursorem stosowanym najczęściej do syntezy MSF jest tetrabutoksysilan, którego hydroliza

jest stosunkowo powolna i stanowi on fazę olejową niemieszalną z fazą wodną. W przypadku stosowania TEOS-u jako prekursora do układu dodaje się organiczny rozpuszczalnik np. heksan lub CCl_4. W zależności od zastosowanego rozpuszczalnika, faza olejowa umiejscowiona jest na górze lub dole układu fazy wodnej, a powstające włókna „rosną” w dół lub do góry wbrew sile grawitacji i zawsze w głąb fazy wodnej (Rys. 38 a i b) [181]. Interesujące jest to, że grawitacja nie wpływa na wzrost włókien na granicy faz olej/woda, a morfologia i struktura powstałego materiału zależy jedynie od składu mieszaniny reakcyjnej. Innym podejściem do tego typu syntez jest modyfikacja sposobu podania prekursora, poprzez wykorzystanie porowatego polimeru jako rezerwuaru prekursora krzemionki. Proces ten odbywa się poprzez zanurzenie ziaren polimeru nasączonych prekursorem w fazie wodnej przy intensywnym mieszaniu (Rys. 38 c). Można więc, w tym przypadku mówić o dynamicznym sposobie zasilania fazy wodnej prekursorem krzemionkowym. W omawianym układzie na powierzchni matrycy polimerowej następuje adsorpcja surfaktantu przy jednoczesnej desorpcji prekursora.

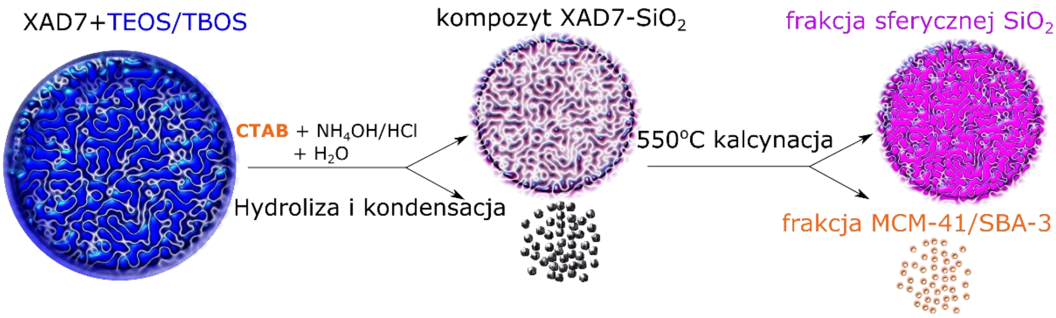


Rys. 38. Schemat statycznej syntezy włókien krzemionkowych dla układów: TEOS w heksanie (a), TEOS w czterochlorku węgla (b) i syntezy dynamicznej - TEOS w porowatym polimerze XAD7 (c); (a i b [181])

Ten właśnie sposób syntezy został wykorzystany do otrzymania serii materiałów kompozytowych, a przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu stężenia surfaktantu tj. bromku heksadecylotrimetyloamoniowego,

pH środowiska oraz rodzaju zastosowanego prekursora na przebieg procesu kondensacji krzemionki i strukturę powstałych materiałów.

Dodatek surfaktantu do roztworu wodnego zawierającego polimer XAD7 nasączony alkoksysilanem powoduje podział prekursora pomiędzy obie fazy (polimerową i wodną) na skutek adsorpcji surfaktantu na powierzchni polimeru i jednoczesnej desorpcji silanu. Transformacja prekursora do żelu krzemionkowego zachodzi zarówno wewnątrz sieci polimeru, jak i poza nią. W rezultacie w układzie reakcyjnym powstają dwa produkty różniące się znacząco wielkością ziaren, co przedstawiono schematycznie na Rys. 38 c i 39.



Rys. 39. Schemat syntezy metodą pęcznienia materiałów kompozytowych polimerowo-krzemionkowych i krzemionkowych w obecności surfaktantu

Pierwszy produkt to kompozyt polimerowo-krzemionkowy o wielkości ziaren ok. 0,2-0,5 mm, z którego w wyniku kalcynacji powstaje sferyczna porowata krzemionka. Drugi produkt stanowi drobna frakcja krzemionkowo-organiczna (o wielkości ziaren ok. 0,01 mm), której kalcynacja prowadzi do uzyskania uporządkowanego materiału krzemionkowego typu MCM-41 otrzymanego w środowisku zasadowym lub SBA-3 otrzymanego w środowisku kwasowym. Obydwa tego typu materiały mają ten sam heksagonalny układ strukturalny typu *pmm6*.

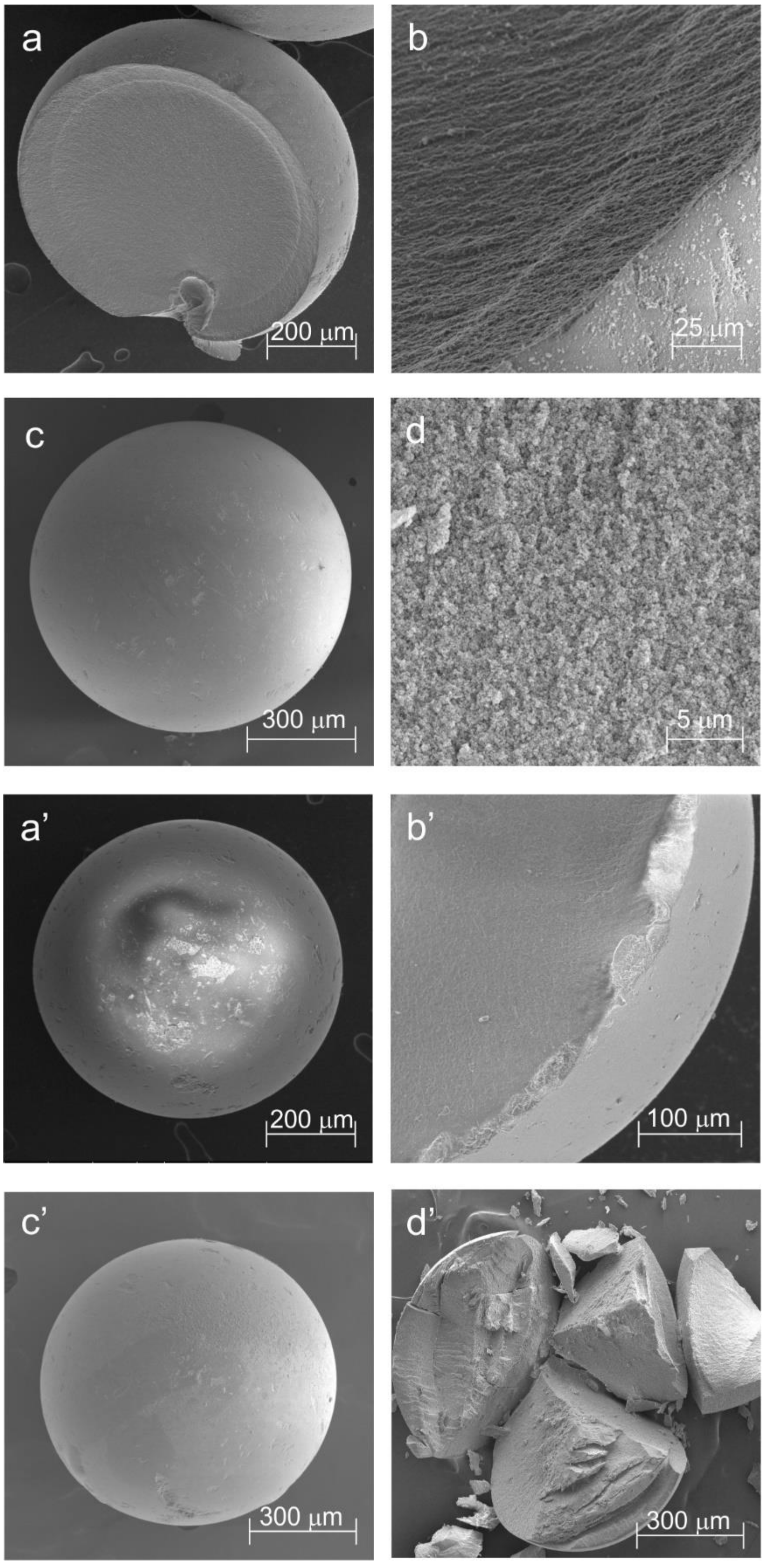
Tempo procesu żelowania alkoksysilanu zależne jest od rodzaju użytego prekursora oraz środowiska reakcji. W przypadku wykorzystania TEOS-u, wytrącanie się drobnej frakcji krzemionki objawiające się zmętnieniem roztworu reakcyjnego następuje zaledwie po 40 s od momentu umieszczenia ziaren XAD7 nasączonych TEOS-em w roztworze wodnym, bez względu na rodzaj użytego katalizatora i stężenie surfaktantu. W przypadku zanurzenia ziaren XAD7 nasączonych TBOS-em proces mętnienia roztworu rozpoczyna się znacznie później, bowiem początkowo ziarna polimeru z TBOS-em nie ulegają zwilżeniu i pływają po

powierzchni roztworu reakcyjnego, co utrudnia adsorpcję surfaktantu. Dopiero po ok. 60 minutach ziarna XAD7-TBOS stają się zwilżalne i opadają w głąb roztworu, co świadczy o zachodzącej adsorpcji surfaktantu na powierzchni polimeru. Dodatkowo pojawia się niewielkie zmętnienie roztworu wskazujące na zachodzącą transformację prekursora. Finalne produkty hydrolizy i kondensacji otrzymano po trzech dniach starzenia w środowisku zasadowym i pięciu dniach w środowisku kwasowym. Z danych literaturowych wynika, że w przypadku zastosowania TBOS-u jako prekursora czas precypitacji krzemionki wynosi, co najmniej 3 dni, a więc jest znacznie dłuższy niż w przypadku TEOS-u [141, 182, 183]. W związku z tym, zachowano długie czasy kondycjonowania roztworów z ziarnami, aby mieć pewność, że cały wprowadzony TBOS uległ transformacji w krzemionkę. Istotną różnicą wynikającą z zastosowania różnego rodzaju alkoksysilanów, jest ilość powstałych produktów krzemionkowych. W oparciu o uzyskane wyniki można stwierdzić, że w przypadku użycia tetrabutoksysilanu przeważająca jego część ulega transformacji do krzemionki wewnątrz ziaren XAD7, a stosunek masowy krzemionki skondensowanej w polimerze do tej drobnocząstkowej powstałej w roztworze wynosi 10:1. W przypadku TEOS-u stosunek ten jest znacznie niższy i równa się 3:1. Ma to związek przede wszystkim ze zmniejszoną zwilżalnością układu XAD7-TBOS w początkowej fazie syntezy. Dodatkowo w trakcie hydrolizy TBOS-u uwalniany jest *n*-butanol, który ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie prawdopodobnie blokuje pory polimeru utrudniając desorpcję alkoksysilanu i jego emisję w głąb roztworu.

Zastosowanie różnych reagentów i parametrów syntezy wpływa istotnie na morfologię i właściwości strukturalne otrzymanych produktów. Wśród nich można wyróżnić dwa główne tj. kompozyt polimerowo-krzemionkowy oraz mezofazę złożoną z krzemionki i surfaktantu, które po separacji poddano obróbce wysokotemperaturowej w atmosferze utleniającej.

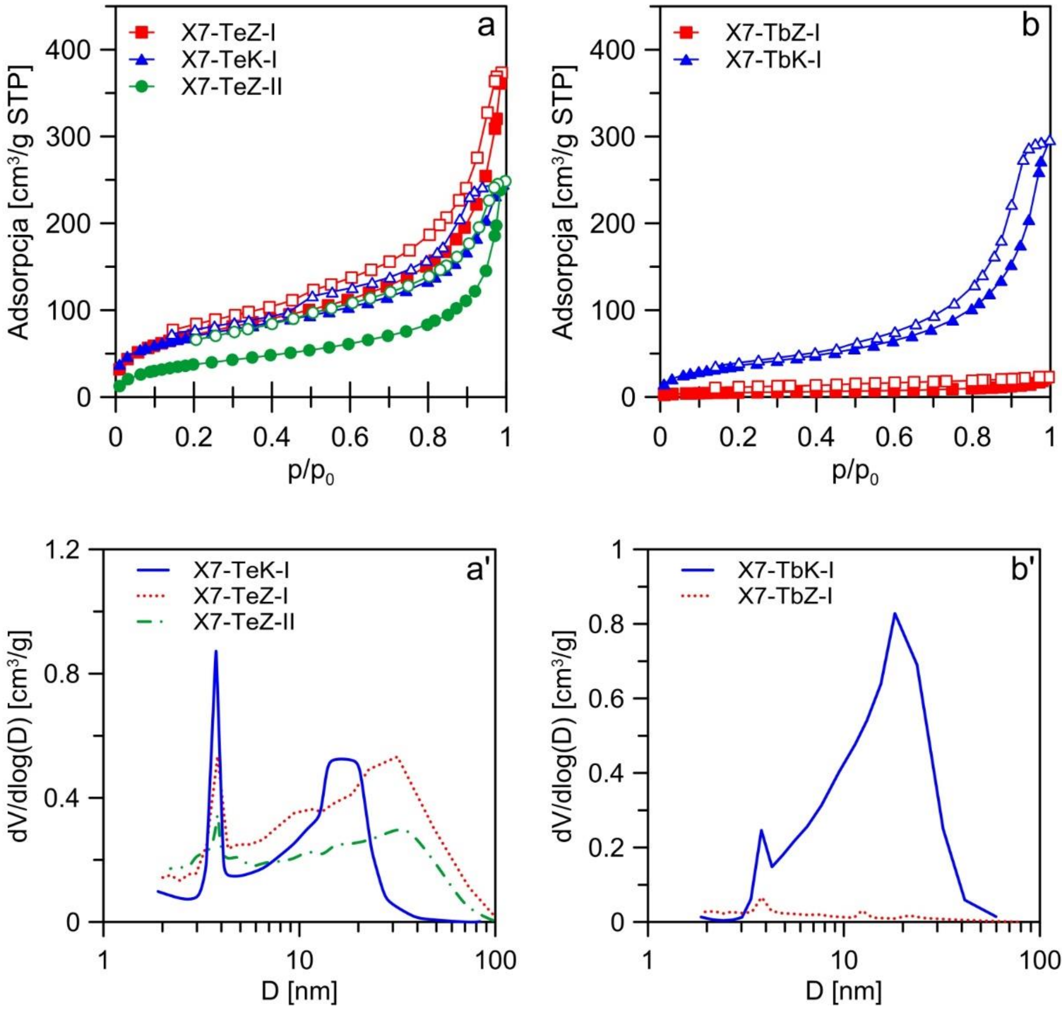
Kompozyty XAD7-SiO_2

Na Rys. 40 zamieszczono mikrografie kompozytów otrzymanych w środowisku kwasowym i zasadowym przy użyciu TEOS-u i TBOS-u z dodatkiem surfaktantu. Jak widać, wszystkie te materiały mają postać sferycznych ziaren o ściśle upakowanej strukturze wewnętrznej. Wydaje się, że powstały żel krzemionkowy jest równomiernie rozproszony w matrycy polimerowej, bowiem kompozyty cechuje wysoka homogeniczność. Podobnie, jak w przypadku tego typu materiałów omawianych wcześniej, fazy polimerowa i krzemionkowa są nierozróżnialne na obrazach SEM.



Rys. 40. Mikrografie SEM materiałów kompozytowych: otrzymanych w środowisku zasadowym X7-TeZ-I (a, b); X7-TbZ-I (c, d) i otrzymanych w środowisku kwasowym X7-TeK-I (a', b'); X7-TbK-I (c', d') [184, 185]

Pomimo braku znaczących różnic morfologicznych między kompozytami polimerowo-krzemionkowymi, wartości parametrów charakteryzujących ich strukturę (Tabela 7) różnią się. Stąd można przyjąć, że zarówno rodzaj użytego prekursora, jak i typ katalizatora znacząco wpływają na formowanie się ich struktury.



Rys. 41. Izotermy adsorpcji (pełne punkty)/desorpcji (puste punkty) (a, b) i rozkłady objętości porów PSDs (a', b') próbek kompozytowych otrzymanych przy użyciu TEOS-u - lewa kolumna i TBOS-u – prawa kolumna

Tabela 7. Parametry charakteryzujące porowatość badanych materiałów obliczone w oparciu o pomiary niskotemperaturowej adsorpcji/desorpcji azotu [184, 185]

Nazwa próbki*	S_{BET} [m^2/g]	V_p [cm^3/g]	D_{PSD1} [nm]	D_{PSD2} [nm]	D_{PSD3} [nm]
XAD7	459	0,56	3,8	9,4	–
X7-Si	430	0,26	3,8	–	–
Si-7	756	1,27	9,5	15,0	–
X7-TeZ-I	262	0,58	3,8	31,0	–
X7-TeZ-II	141	0,39	3,8	31,7	–
X7-TeK-I	250	0,38	3,8	19,3	–
X7-TbZ-I	17	0,04	3,8	14,0	–
X7-TbK-I	135	0,46	3,8	18,2	–
Si7-TeZ-I	605	1,57	2,8	13,1	22,4
Si7-TeZ-II	736	1,62	2,7	9,4	34,0
Si7-TeK-I	854	1,41	3,8	15,2	–
Si7-TbZ-I	1044	2,01	2,5	19,0	–
Si7-TbK-I	424	0,70	4,9	–	–
MCM-TeZ-I	1052	1,02	2,8	–	–
MCM-TeZ-II	1073	1,12	2,8	–	–
SBA-TeK-I	1559	0,87	2,4	–	–
MCM-TbZ-I	725	0,68	2,6	4,0	–
SBA-TbK-I	1414	0,80	2,4	–	–

** Oznaczenia: **TeZ-I**- próbka otrzymana na bazie TEOS w NH_4OH z CTAB; **TeZ-II**- próbka otrzymana na bazie TEOS w NH_4OH ze zwiększoną ilością CTAB, **TbZ-I**- próbka otrzymana na bazie TBOS w NH_4OH z CTAB; **TeK-I**- próbka otrzymana na bazie TEOS w HCl z CTAB, **TbK-I**- próbka otrzymana na bazie TBOS w HCl z CTAB, **X7**- próbka kompozytowa polimer-krzemionka, Si**7**- sferyczna krzemionka, **MCM**- frakcja krzemionki typu MCM-41, **SBA**- frakcja krzemionki typu SBA-3.*

Analizując wartości parametrów zebranych w Tabeli 7 oraz zmierzone izotermy adsorpcji/desorpcji azotu i odpowiadające im PSD zamieszczone na Rys. 41 można zauważyć kilka prawidłowości. Po pierwsze, dodatek CTAB-u do układu reakcyjnego przyczynia się do uzyskania kompozytów o mniejszej powierzchni właściwej w porównaniu do próbki referencyjnej X7-Si otrzymanej metodą klasyczną. Po drugie, w materiałach tych pojawia się druga grupa większych porów, a których obecności nie stwierdzono w X7-Si. Obniżenie wielkości powierzchni właściwej kompozytów najprawdopodobniej jest spowodowane zamknięciem części surfaktantu wewnątrz porów poprzez kondensujący żel krzemionkowy. Nieodwracalność procesu adsorpcji azotu zaobserwowana dla kompozytów syntezowanych w obecności CTAB-u w środowisku zasadowym, może także wskazywać na obecność cząsteczek surfaktantu w systemie porów tych materiałów. Natomiast bimodalny charakter profilu PSD, podobny do tego prezentowanego przez matrycę polimerową oraz obecność dużych mezoporów w kompozytach mogą świadczyć o tym, że surfaktant usztywnia w pewnym stopniu strukturę porów uniemożliwiając kurczenie się polimeru w trakcie transformacji alkoksysilanu do SiO_2. Po trzecie, zwiększenie ilości surfaktantu w środowisku reakcji sprzyja syntezie kompozytu charakteryzującego się małymi wartościami zarówno S_{BET}, jak i V_p (X7-TeZ-II). Jeśli porównać ten materiał z X7-TeZ-I, bądź z próbką referencyjną X7-Si to widać wyraźnie jak znaczące jest obniżenie wartości tych parametrów (Tabela 7). Co ciekawe, profil PSD dla X7-TeZ-II niemal pokrywa się z PSD dla X7-TeZ-I (Rys. 41 a'). Zauważone różnice prowadzą do podobnego wniosku jak poprzednio. Mianowicie, CTAB zablokowany jest wewnątrz porów polimeru przez powstałą fazę krzemionkową, a jego ilość w kompozycie jest tym większa, im więcej go wprowadzono do układu reakcyjnego.

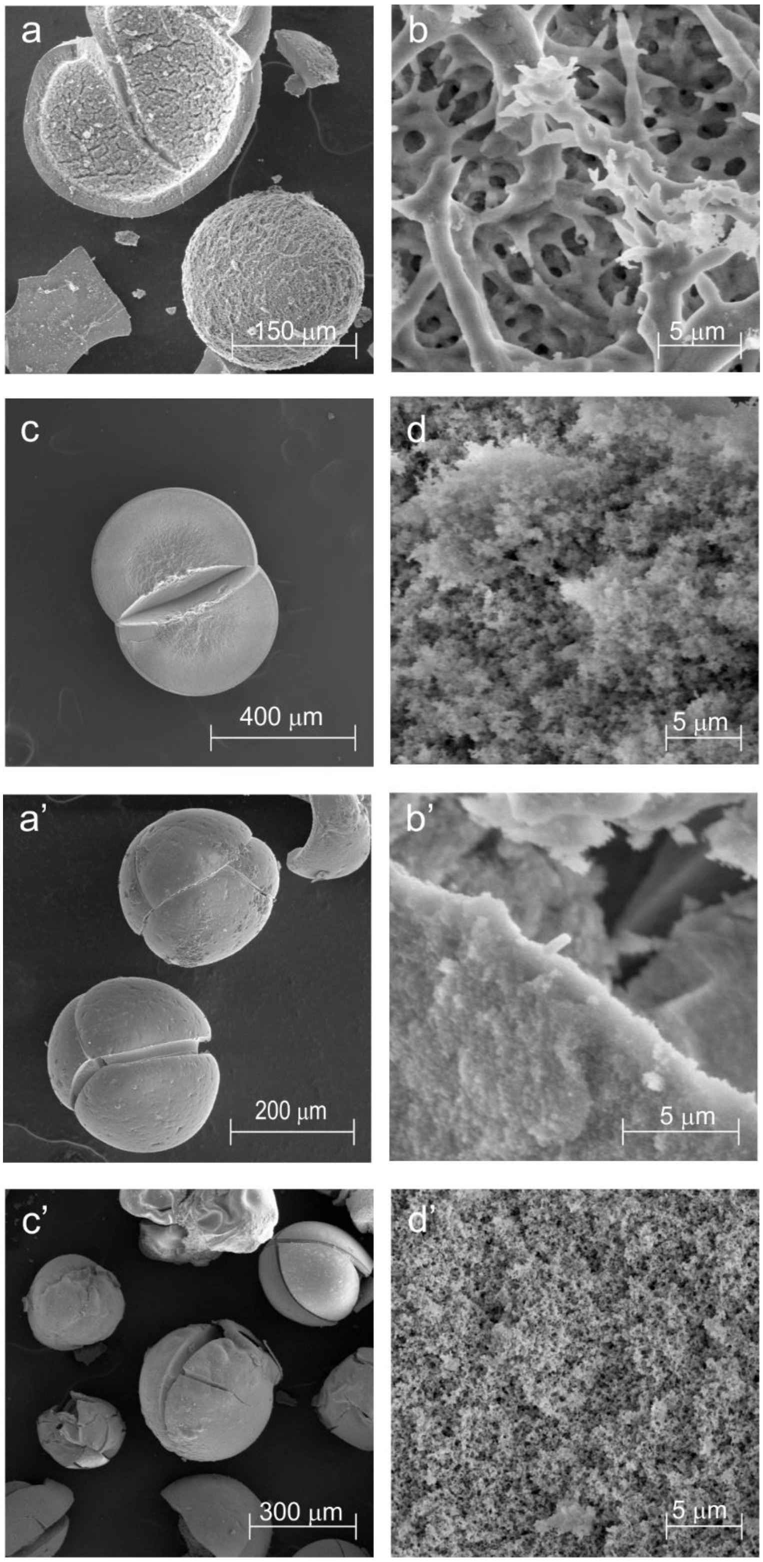
Wiadomym jest, że pH środowiska reakcji ma ogromny wpływ na proces transformacji prekursora. Jak widać kompozyty otrzymane w obecności kwasu X7-TeK-I i zasady X7-TeZ-I nieznacznie różnią się parametrami charakteryzującymi porowatość (Tabela 7). Jednak, kształt izoterm sorpcji azotu jest zupełnie różny (Rys. 41 a). Przede wszystkim dla próbki otrzymanej w obecności kwasu izoterma adsorpcji/desorpcji N_2 jest odwracalna, a na krzywej desorpcyjnej widać wyraźny skok w okolicy ciśnienia względnego p/p_0 ok. 0,45. Może to świadczyć o tym, że utworzony żel krzemionkowy w X7-TeK-I ma inną formę w porównaniu do tego

wytworzonego w kompozycie X7-TeZ-I. Przyczyny tych różnic należy upatrywać w odmiennym mechanizmie reakcji transformacji TEOS-u do SiO_2, zależnym od środowiska reakcji. Zgodnie z przedstawionymi już informacjami (Rozdz. 2.3) zastosowanie katalizatora kwasowego przyspiesza hydrolizę alkoksysilanu i sprzyja powstawaniu mikroporowatego żelu krzemionkowego o drobnych ziarnach wielkościowo zbliżonych do nuklei polimerowych.

Skrajnie niskie adsorpcja (Rys. 41 b) i parametry porowatości (S_{BET} i V_p) cechują próbkę kompozytową otrzymaną z TBOS-u w obecności zasady. Można stąd wnioskować, że TBOS silnie penetruje matrycę polimerową, a powstała krzemionka niemal całkowicie zapełnia wolne przestrzenie w porach XAD7, tworząc w zasadzie nieporowaty materiał kompozytowy (Rys. 41 b'). Użycie katalizatora zasadowego sprzyja hydrolizie i kondensacji żelu krzemionkowego wewnątrz porów polimeru. Wydzielany w trakcie reakcji butanol utrudnia desorpcję alkoksysilanu i adsorpcję surfaktantu, zwiększając wydajność transformacji prekursora wewnątrz ziaren XAD7. Z kolei kompozyt otrzymany w środowisku kwasowym (X7-TbK-I) charakteryzuje się stosunkowo dużą S_{BET} i V_p. Wskazuje to na różnice w sposobie upakowania powstałej fazy krzemionkowej w matrycy oraz świadczy o różnicach na poziomie molekularnym pomiędzy materiałami X7-TbK-I i X7-TbZ-I. Z drugiej strony warto zauważyć, że V_p i D_{PSD} dla próbki X7-TbK-I mają zbliżone wartości do parametrów materiału X7-TeK-I otrzymanego przy zastosowaniu TEOS-u w obecności HCl. Jednak kompozyt ten (X7-TbK-I) posiada znacznie mniejszą powierzchnię właściwą, co sugeruje powstanie krzemionki o mniejszym wkładzie w całkowitą porowatość kompozytu i/lub o większym stopniu zapełnienia porów matrycy polimerowej.

Frakcja sferycznej SiO_2

Na Rys. 42 zamieszczono mikrografie SEM żeli krzemionkowych powstałych po kalcynacji kompozytów otrzymanych w środowisku kwasowym i zasadowym przy użyciu TEOS-u i TBOS-u z dodatkiem surfaktantu. Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu analizowanych próbek oraz rozkłady wielkości porów przedstawiono na Rys. 43.



Rys. 42. Mikrografie SEM sferycznych ziaren materiałów krzemionkowych: otrzymanych w środowisku zasadowym Si7-TeZ-I (a, b); Si7-TbZ-I (c, d) i otrzymanych w środowisku kwasowym Si7-TeK-I (a', b'); Si7-TbK-I (c', d') [184, 185]

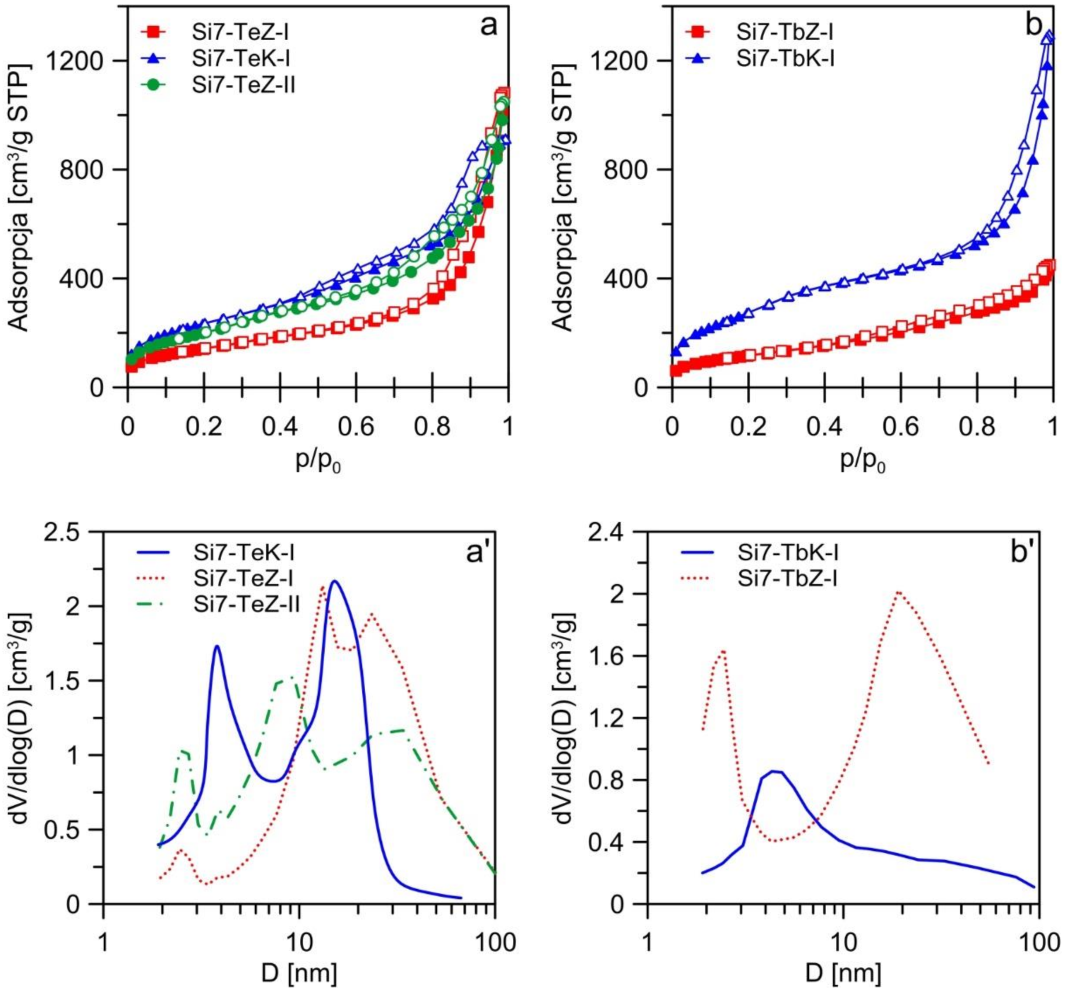
Powstała w wyniku kalcynacji materiałów kompozytowych czysta krzemionka ma postać porowatych sfer o zróżnicowanej morfologii i strukturze porów. W przypadku próbek otrzymanych z tetraetoksysilanu w środowisku zasadowym (Si7-TeZ-I i Si7-TeZ-II) wzrost stężenia CTAB-u sprzyja powstawaniu materiału o większej porowatości, jednak kształty izoterm i rozmiary porów są zbliżone (Rys. 43 a, a'). Co ciekawe w obu przypadkach obserwowane jest występowanie trzech grup porów. Pierwsza grupa wąskich porów (2,8/2,7 nm) jest typowa dla materiałów typu MCM powstałych w roztworze w obecności surfaktantu, co może potwierdzać wnikanie CTAB-u do wnętrza polimeru i jego micelizację w trakcie syntezy. Jak pokazano na Rys. 42 a powstały materiał (dla przejrzystości rysunku pokazano tylko obrazy dla serii I) zbudowany jest z dwóch warstw tj. rdzenia i otoczki. Na tej podstawie można tłumaczyć występowanie dwóch kolejnych szerszych grup porów (13,1/9,4nm i 22,4/34 nm). Jak widać, otrzymany żel od strony wewnętrznej warstwy ma luźniejszą strukturę sieci niż jego zewnętrzna część tworząca otoczkę (Rys. 42 b).

Zupełnie inne cechy wykazuje próbka powstała w obecności HCl (Si7-TeK-I). Kształt izotermy i bimodalny rozkład wielkości porów są zbliżone do materiału kompozytowego, z którego otrzymano żel krzemionkowy (Rys. 43 b, b'). W przeciwieństwie do wcześniej opisanych próbek, brak jest porów wąskich typowych dla materiału typu MCM. Materiał cechują wysokie wartości powierzchni właściwej i objętości porów. Morfologia ziaren jest odmienna niż w przypadku próbek zasadowych. Mianowicie, otrzymane ziarna nie mają struktury dwuwarstwowej, ale posiadają charakterystyczne pęknięcia, które powstały prawdopodobnie w trakcie kalcynacji podczas usuwania gazowych produktów rozkładu zarówno polimeru, jak i CTAB-u (Rys. 42 a'). Dodatkowo powiększony obraz wnętrza ziarna (Rys. 42 b') potwierdza powstanie ziaren krzemionki o gęstej makrostrukturze.

Rekordowo wysokie parametry S_{BET}=1044 m^2/g i V_p=2.01 cm^3/g uzyskano dla sferycznej krzemionki otrzymanej z użyciem TBOS-u w środowisku zasadowym (Si7-TbZ-I). Są one znacznie wyższe niż te dla materiałów otrzymanych w obecności TEOS-u. Potwierdza to, że w przypadku syntezy materiałów z użyciem tetrabutoksysilanu jego wolniejsze tempo hydrolizy i kondensacji sprzyja tworzeniu wysokoporowatej krzemionki o silnie skondensowanej sieci (Rys. 42 d). Ponadto,

próbkę tę cechuje bimodalny rozkład porów (D=2,5 nm i 19 nm) (Rys. 43 b'). Pierwsza grupa porów o małej średnicy, może być związana z adsorpcją surfaktantu wewnątrz sieci i tworzeniem się materiału typu MCM-41. Obecność dwóch grup porów może wynikać z dwuwarstwowej budowy materiału widocznej na mikroskopowym obrazie przekroju ziarna (Rys. 42 c), podobnej jak w przypadku materiału otrzymanego w analogicznej syntezie z TEOS-em. Jednak, jak można zauważyć krzemionkę tę cechuje mniejsza dysproporcja w gęstości upakowania faz i większa grubość zewnętrznej warstwy.

Z kolei materiał uzyskany w środowisku kwaśnym (Si7-TbK-I) wykazuje inne właściwości strukturalne, na co wskazują odmienne kształty izoterm sorpcji azotu i rozkładu wielkość porów (Rys. 43 b, b') oraz obecność jednorodnych mezoporów o średniej średnicy D=4,9 nm i najniższe wartości parametrów S_{BET}=424 m^2/g i V_p=0,7 cm^3/g. Morfologia ziaren (nieregularne i popękane) jest zbliżona do tych otrzymanych w analogicznej syntezie z użyciem TEOS-u (Rys. 42 c'), a ich wnętrze wykazuje mniejsza gęstość (Rys. 42 d'). Zebrane wyniki pokazują, że obok rodzaju alkoksysilanu to środowisko reakcji jest kluczowym parametrem wpływającym na porowatość i morfologię uzyskanych materiałów krzemionkowych.

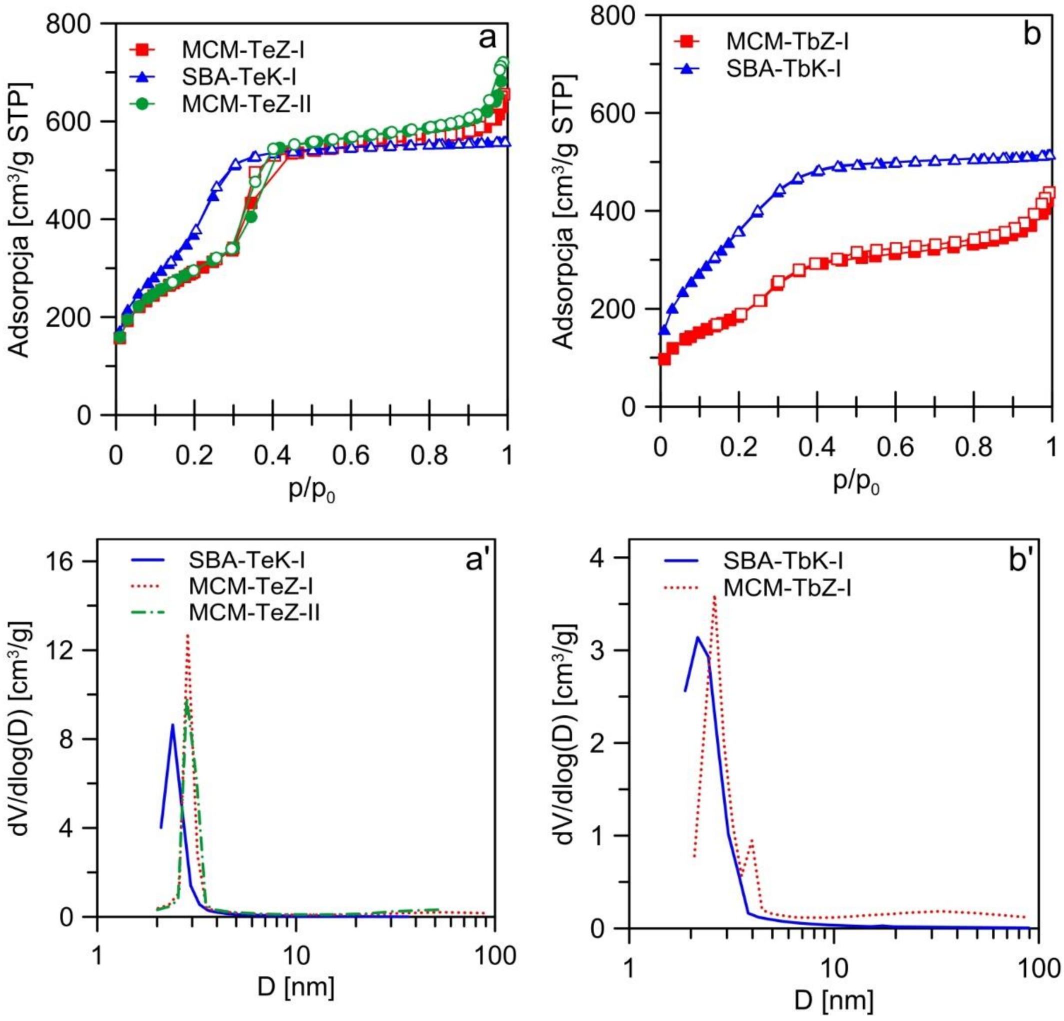


Rys. 43. Izotermy adsorpcji (pełne punkty)/desorpcji (puste punkty) (a, b) i rozkłady wielkości porów PSDs (a', b') sferycznych próbek krzemionkowych otrzymanych przy użyciu TEOS-u - lewa kolumna i TBOS-u - prawa kolumna

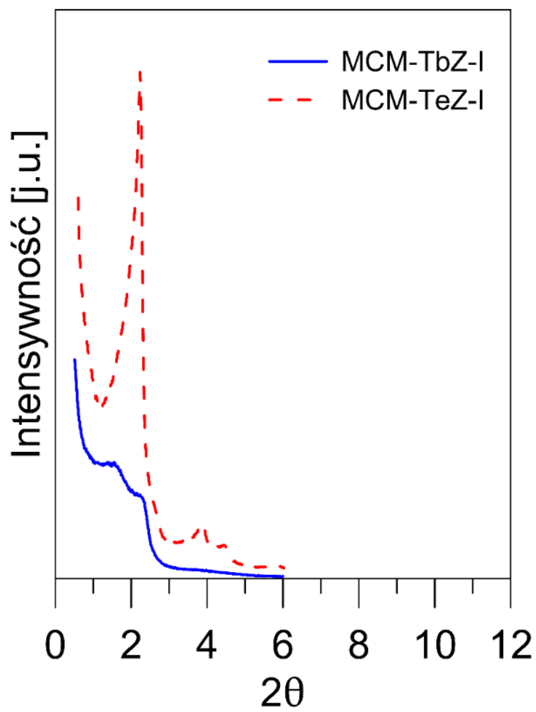
Frakcja krzemionki typu MCM-41/SBA-3

W opisanej uprzednio procedurze syntezy wprowadzenie surfaktantu do mieszaniny reakcyjnej powoduje częściową desorpcję alkoksysilanu z polimeru i powstanie dodatkowej, drobnoziarnistej fazy krzemionkowej typu MCM-41 lub SBA-3 w zależności od środowiska reakcji.

Izotermy adsorpcji i desorpcji azotu analizowanych próbek oraz rozkłady wielkości porów zebrano na Rys. 44. Na Rys. 45 przedstawiono widma XRD materiałów otrzymanych przy użyciu obydwu prekursorów w środowisku zasadowym MCM-TeZ-I i MCM-TbZ-I. Na Rys. 46 pokazano mikrografie SEM i TEM utworzonych żeli krzemionkowych o regularnej strukturze porów, otrzymanych w środowisku kwasowym i zasadowym przy użyciu TEOS-u i TBOS-u z dodatkiem surfaktantu.



Rys. 44. Izotermy adsorpcji (pełne punkty)/desorpcji (puste punkty) (a, b) i rozkłady wielkości porów PSDs (a', b') próbek krzemionkowych typu MCM/SBA otrzymanych przy użyciu TEOS-u - lewa kolumna i TBOS-u – prawa kolumna



Rys. 45. Dyfraktogramy drobnoziarnistej frakcji krzemionki typu MCM-41

Oba drobnoziarniste materiały krzemionkowe uzyskane z TEOS-u z różną zawartością surfaktantu w środowisku zasadowym, cechują zbliżone wartości parametrów porowatości i kształty izoterm sorpcji azotu przy identycznym rozkładzie wielkości porów z maksimum piku przy 2,8 nm (Rys. 44 a, a'). Krzywe te są typowe dla krzemionek typu MCM-41. Można wnioskować, że ilość surfaktantu wprowadzonego do środowiska reakcji nie wpływa znacząco na strukturę powstałego materiału typu MCM. Utworzona krzemionka ma postać pałeczek o długości ok. 1,5 μm i szerokości ok. 0,3 μm (Rys. 46 a). Warto podkreślić, że regularność porów i ich heksagonalną strukturę typu *p6mm* potwierdza obecność charakterystycznych refleksów na XRD. Na dyfraktogramie widoczne są 3 refleksy (Rys. 45), które świadczą o wysokim stopniu uporządkowania tego materiału. Regularne ułożenie porów jest także wyraźnie widoczne na obrazach TEM (Rys. 46 b).

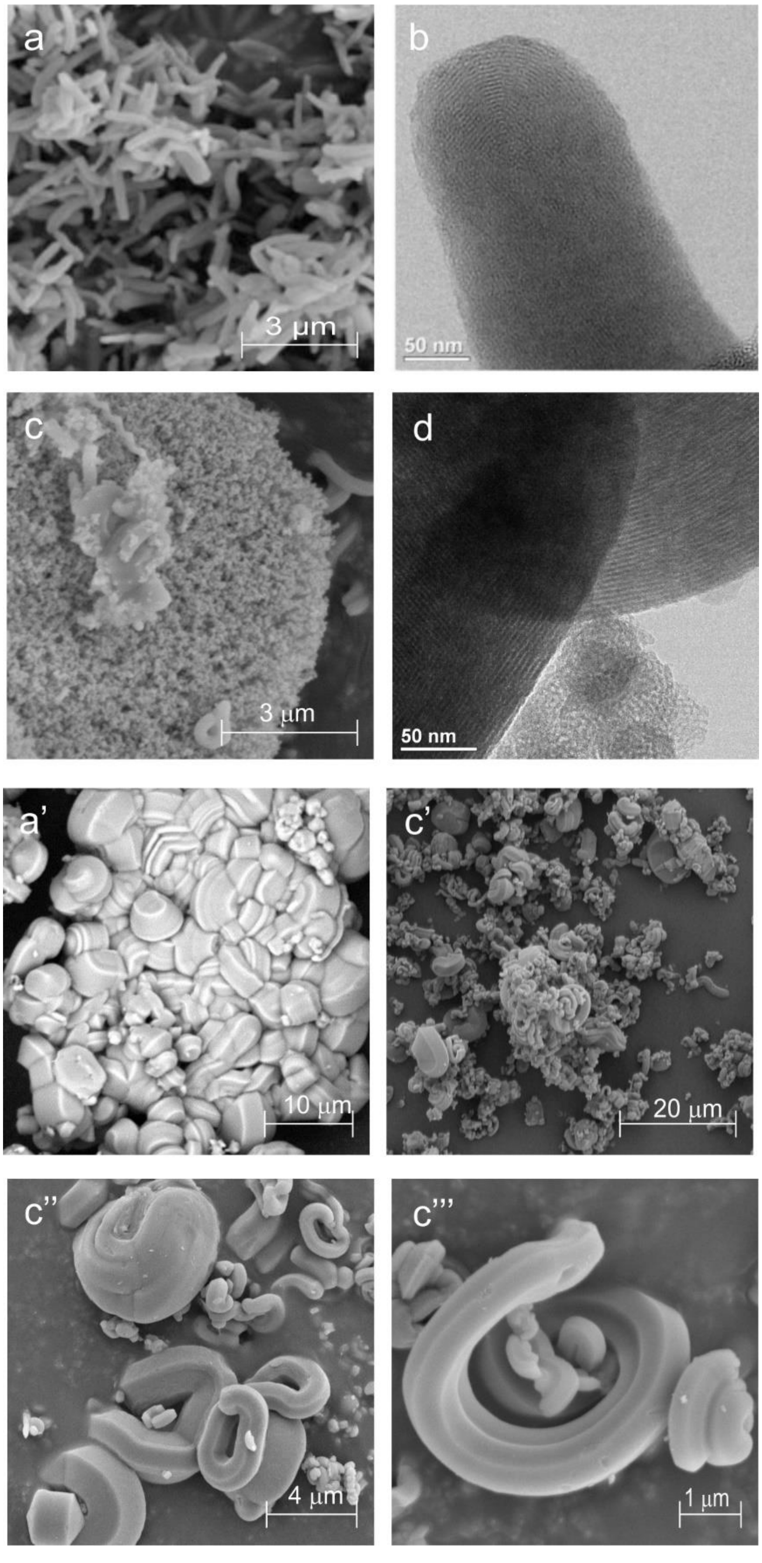
W przypadku syntezy z udziałem TEOS-u w środowisku kwasowym otrzymany materiał (SBA-TeK-I) ma zupełnie inną morfologię ziaren. Cząstki o dużej gęstości i nieregularnych kształtach tworzą aglomeraty (Rys. 46 a'). Jednakże otrzymany materiał podobnie, jak te otrzymane w środowisku zasadowym cechuje duża zdolność adsorpcyjna, co potwierdzają izotermy sorpcji azotu

(Rys. 44 a), a także wartości S_{BET}=1559 m^2/g i V_p=0,86 cm^3/g. Krzemionka ta posiada jednorodne pory o małej średnicy typowe dla materiału typu SBA-3 [186] z maksimum piku rozkładu wielkości porów przy D=2,4 nm (Rys. 44 a').

Natomiast drobna faza krzemionkowa otrzymana z TBOS-u w obecności wodorotlenku amonowego (MCM-TbZ-I), złożona jest z ziaren o zróżnicowanej morfologii (Rys. 46 c) i reprezentuje niższe wartości parametrów porowatości (S_{BET}=725 m^2/g i V_p=0,68 cm^3/g) przy nietypowym, bimodalnym rozkładzie porów (D=2,6 i 4 nm) (Rys. 44 b'). Dodatkowo na dyfraktogramie brak jest refleksów typowych dla materiałów typu MCM-41, co wskazuje na brak heksagonalnej regularności struktury porów o dużym zasięgu (Rys. 45). Jednakże, analiza TEM (Rys. 46 d) wskazuje na obecność równolegle ułożonych porów. Zebrane wyniki mogą wskazywać na utworzenie materiału krzemionkowego o lokalnej regularności i/lub częściowej amorficzności budowy.

Próbka otrzymana z tetrabutoksysilanu w obecności kwasu solnego (SBA-TbK-I) ma postać nieregularnych, skręconych włókien (Rys. 46 c', c'', c'''). Cechują ją bardzo wysokie parametry porowatości, zbliżone do tych otrzymanych dla materiału SBA-TeK-I i obecność jednorodnych, wąskich porów typowych dla materiałów typu SBA-3. Zastosowanie katalizatora kwasowego sprzyja syntezie materiałów o podobnej strukturze wewnętrznej, bez względu na rodzaj użytego prekursora.

Z przeprowadzonych badań wynika, że w przypadku drobnoziarnistej fazy krzemionkowej zarówno rodzaj użytego prekursora, jak i środowisko reakcji wpływają na morfologię i strukturę uzyskanych materiałów. Jednakże, środowisko reakcji jest kluczowym parametrem modyfikującym właściwości krzemionki, zwłaszcza w przypadku próbek uzyskanych z tetrabutoksysilanu, dla których czas syntezy, a więc i działania środowiska był wydłużony.



Rys. 46. Mikrografie SEM krzemionek typu MCM otrzymanych w środowisku zasadowym: MCM-TeZ-I (a); MCM-TbZ-I (c) i SBA otrzymanych w środowisku kwasowym: SBA-TeK-I (a'); SBA-TbK-I (c', c'', c'''). Mikrografie TEM: MCM-TeZ-I (b) oraz MCM-TbZ-I (d) [184, 185]

Zastosowanie CTAB-u jako modyfikatora w syntezie *metodą pęcznienia*, pozwala na uzyskanie w prosty i niskokosztowy sposób trzech porowatych produktów: mezoporowatego kompozytu polimerowo-krzemionkowego, wysokoporowatej sferycznej krzemionki o amorficznej strukturze porów oraz wysokoporowatej, drobnoziarnistej krzemionki typu MCM-41/SBA-3 o uporządkowanej, heksagonalnej strukturze porów. Morfologia i struktura otrzymanych produktów zależy od zastosowanych reagentów i warunków reakcji, zwłaszcza pH roztworu i rodzaju użytego prekursora.

9.3. Zastosowanie układów typu porowaty polimer/żel krzemionkowy i porowaty polimer/tetraetoksysilan, jako nośników leków o zmodyfikowanym uwalnianiu

Wydłużanie się średniego wieku życia, łatwiejszy dostęp do opieki zdrowotnej, a także chęć poprawy stanu zdrowia i komfortu życia powodują ciągły wzrost spożycia leków, zwłaszcza z grupy niesteroidowych leków przeciwzapalnych (NLPZ). Do tej grupy należą popularne substancje takie, jak: aspiryna, naproksen, ibuprofen, diklofenak. W Polsce w ciągu zaledwie 7 lat (2000 – 2007 r.) odnotowano 41% wzrost spożycia leków z grupy NLPZ, dla porównania w Czechach ten wskaźnik wyniósł 12% [187]. Szacuje się, że sami mieszkańcy Stanów Zjednoczonych rocznie wydają 2 mld $ na leki NLPZ [188]. Niesterydowe leki przeciwzapalne działają poprzez inhibicję enzymów cyklooksygenazowych (COX), hamując syntezę prostaglandyn odpowiedzialnych za tworzenie stanów zapalnych, którym towarzyszy ból i gorączka. Jednakże, leki te wywołują szereg skutków ubocznych, zwłaszcza od strony układu pokarmowego (podrażnienia śluzówki, krwawienia, owrzodzenia żołądka i dwunastnicy), dla którego prostaglandyny pełnią funkcje ochronne [189, 190]. Z tych względów istotnym jest opracowywanie sposobów dostarczania NLPZ minimalizujących skutki uboczne tych substancji. Można to osiągnąć poprzez wymuszenie uwalniania NLPZ w odpowiednim miejscu układu pokarmowego z odpowiednią szybkością. Wskazane jest też uzyskanie wysokiej efektywności wchłaniania przyjętych dawek. Obecnie jednym ze światowych trendów jest tworzenie postaci leków o modyfikowanym uwalnianiu (z ang. *modified released dosage form*, MR), cechujących się inną szybkością, profilem lub miejscem uwalniania niż niemodyfikowane formy leku podane tą samą

drogą. Modyfikacja uwalniania osiągana jest poprzez zmianę formulacji leku i/lub procesu produkcji [191]. Do tej grupy należą leki o przedłużonym, opóźnionym, przyspieszonym i pulsacyjnym uwalnianiu. Drugi kierunek badań dotyczy tzw. systemów uwalniania leków (z ang. *Drug Delivery Systems,* DDS), które cechuje uwalnianie leku w kontrolowany sposób w ściśle określonym miejscu w ciele człowieka (np. w żołądku, jelitach, doocznie, podskórnie itp.) [42]. W systemach tego typu, kontrola uwalniania ma związek z rodzajem i cechami użytego nośnika, formą zastosowanego leku lub warunkami zewnętrznymi takimi, jak pH i temperatura [192]. Rozwój i rosnąca popularność tego typu układów wynika nie tylko z troski o pacjentów, ale również z praw ekonomii, bowiem opracowanie i wprowadzenie nowego leku charakteryzującego się lepszymi właściwościami i wywołującego mniejsze skutki uboczne jest procesem niezwykle długotrwałym oraz kosztownym. Szacuje się, że koszt opracowania nowego leku wynosi średnio ~500 mln $ i zajmuje 10 lat. Natomiast opracowanie DDS dla znanych substancji jest znacznie tańsze, ponieważ kwota ta waha się w okolicy 20-50 mln $ oraz szybsze, gdyż zajmuje średnio 3-4 lata [40].

W wielu pracach prowadzonych w ostatnim dziesięcioleciu zarówno materiały polimerowe, jak i porowate krzemionki są szeroko badane pod kątem ich wykorzystania, jako nośniki w systemach do modyfikowanego uwalniania leków. W zależności od potrzeb pacjenta i rodzaju schorzenia, dąży się albo do przyspieszenia uwalniania/działania leku, albo do jego wydłużenia. W dalszej części rozdziału zostaną przedstawione wyniki badań desorpcji substancji czynnych z układów złożonych z polimeru XAD7 i krzemionki oraz XAD7 i TEOS-u. Uzyskane wyniki świadczą o potencjalnych możliwościach zastosowania tych układów w tworzeniu systemów o zmodyfikowanym tempie uwalniania leków należących do grupy NLPZ.

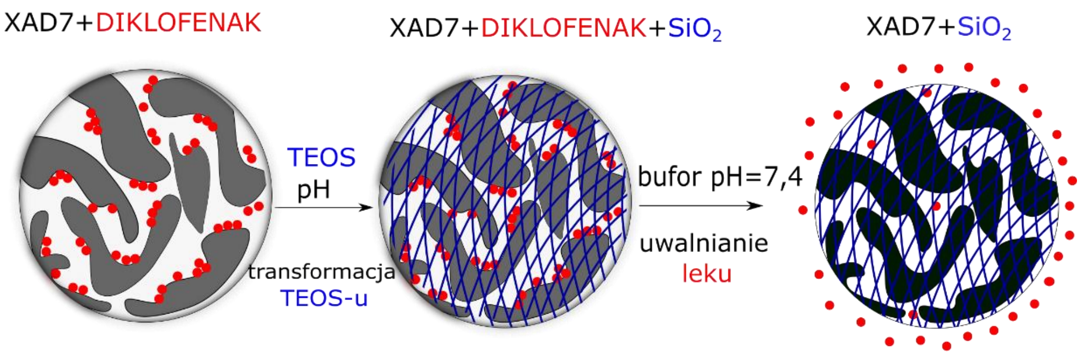
9.3.1. Uwalnianie diklofenaku sodu

Efekt wydłużenia uwalniania leku z przyjętej dawki jest pożądany w przypadku leczenia przewlekłego, które wymaga stałego dostarczania substancji leczniczej. Wówczas pacjent zamiast przyjmować kilka porcji leku dziennie, przyjmuje jedną dawkę, która zapewnia uwalnianie substancji czynnej przez odpowiedni czas i w wymaganej ilości. Taki sposób dostarczania jest bardziej

efektywny i podnosi skuteczność leczenia, bowiem zmniejszenie ilości dawek dziennych leku przyczynia się do zachowania reżimu czasowego ich przyjmowania, co sprzyja utrzymaniu ilości substancji czynnej w granicach dawki terapeutycznej i ogranicza niekorzystne wahania jej stężenia w organizmie. Terapia przy użyciu tego typu systemów przyczynia się także do minimalizacji skutków ubocznych.

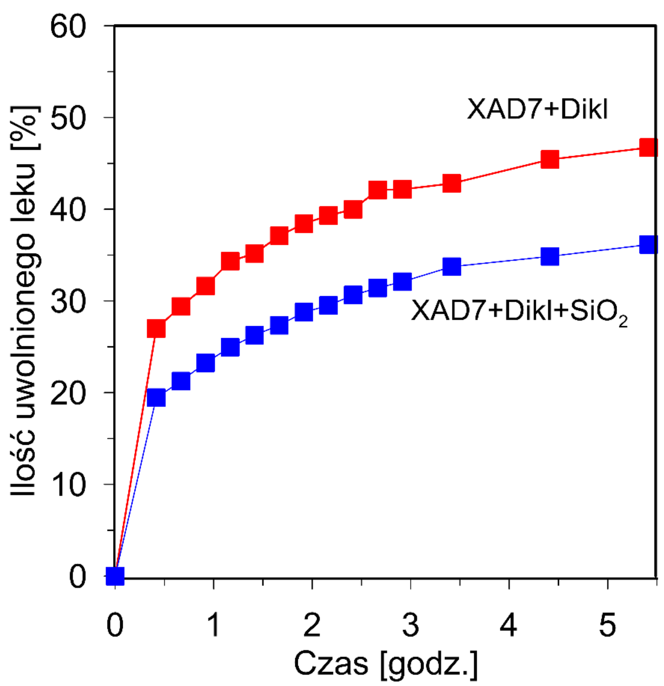
Doskonałym przykładem substancji z grupy NLPZ, dla której korzystne było by opracowanie nowego systemu o modyfikowanym i/lub przedłużonym uwalnianiu jest diklofenak sodu, ponieważ jest on stosowany np. w leczeniu przewlekłego bólu reumatologicznego o znacznym nasileniu. Niestety udowodnionym jest, że substancja ta działa silnie drażniąco na przewód pokarmowy [193]. Z drugiej strony diklofenak sodu jest substancją dobrze rozpuszczalną w środowisku wodnym – 50 mg/ml H_2O, a więc stworzenie odpowiedniego systemu uwalniania dla tej substancji wymaga doboru nośnika, który na skutek wzajemnych oddziaływań z lekiem, jak i odpowiednich właściwości fizykochemicznych spowolniłby jego desorpcję. W przypadku takich dobrze rozpuszczalnych w wodzie substancji aktywnych, najskuteczniejszą strategią syntezy systemów jest ograniczenie ich desorpcji poprzez wytworzenie membrany lub otoczki. Jej obecność ogranicza zarówno dyfuzję cząsteczek roztworu, w którym odbywa się proces uwalniania leku do wnętrza nośnika, jak i ogranicza dyfuzję leku na zewnątrz.

Właśnie taką strategię obrano chcąc uzyskać efekt wydłużenia uwalniania diklofenaku sodu z polimeru XAD7. Dlatego, ziarna polimeru z osadzoną substancją czynną, zmodyfikowano dodatkiem fazy krzemionkowej wytworzonej z TEOS-u. Proces transformacji prekursora przeprowadzono przed uwalnianiem leku. W ten sposób uzyskano pewnego rodzaju membranę krzemionkową utrudniającą desorpcję substancji czynnej (Rys. 47).



Rys. 47. Schemat syntezy systemu o spowolnionym uwalnianiu leku

Wyniki uwalniania leku z nośnika polimerowego i układu zmodyfikowanego żelem krzemionkowym przedstawiono w postaci krzywych uwalniania na Rys. 48.



Rys. 48. Krzywe uwalniania diklofenaku sodu (Dikl) z polimeru (XAD7) i polimeru z dodatkiem krzemionki (XAD7+Dikl+SiO_2) zmierzona w buforze fosforanowym o pH = 7,4

Jak pokazano na Rys. 48 diklofenak sodu nie ulega całkowitej desorpcji z obu badanych próbek i po upływie ok. 5 godzin nadal pozostaje w znaczącej ilości w nośniku. Może to wynikać z silnego oddziaływania umiarkowanie polarnego polimeru XAD7 z cząsteczkami leku o budowie hydrofobowo-hydrofilowej. Dodatkowo lek w trakcie adsorpcji na skutek pęcznienia polimeru nie tylko wypełnił pory matrycy, ale też prawdopodobnie wniknął w przestrzenie międzyłańcuchowe

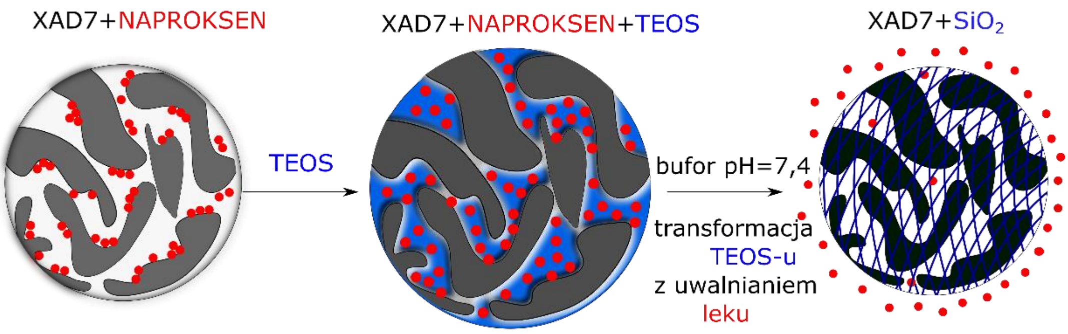
sieci polimeru. Takie ulokowanie się diklofenaku sodu utrudnia jego desorpcję. Transformacja TEOS-u w środowisku gazowym, powoduje powstanie żelu krzemionkowego, który pełni rolę membrany dodatkowo spowalniającej uwalnianie diklofenaku [194]. Finalnie desorbuje się go w tym samym czasie w przybliżeniu 20% mniej niż w przypadku użycia czystego nośnika polimerowego.

9.3.2. Uwalnianie naproksenu

Wiele terapii wymaga jednak przyspieszenia działania podanej substancji czynnej. Efekt taki jest pożądany np. w leczeniu ostrych stanów bólowych. Wtedy konieczne jest, jak najszybsze dostarczenie uderzeniowej dawki leku. Taki gwałtowny wyrzut substancji czynnej z nośnika nazywany jest z ang. *burst effect* i obserwuje się go na krzywej uwalniania w początkowej jej fazie. Ułatwienie i przyspieszenie desorpcji leku ma szczególne znaczenie w przypadku leków trudno rozpuszczalnych w roztworach wodnych i stymulujących płyny fizjologiczne. Niewielka rozpuszczalność takich substancji powiązana jest z niską ich biodostępnością i finalnie słabym efektem leczniczym. Według Systemu Klasyfikacji Biofarmaceutycznej (z ang. *Biopharmaceutics Classification System*, BCS) aż 30 % wszystkich doustnych leków, należy do tzw. Klasy II, obejmującej trudno rozpuszczalne substancje o niskiej biodostępności [195, 196]. Dlatego, tak istotne jest tworzenie doustnych systemów o polepszonym uwalnianiu trudno rozpuszczalnych leków.

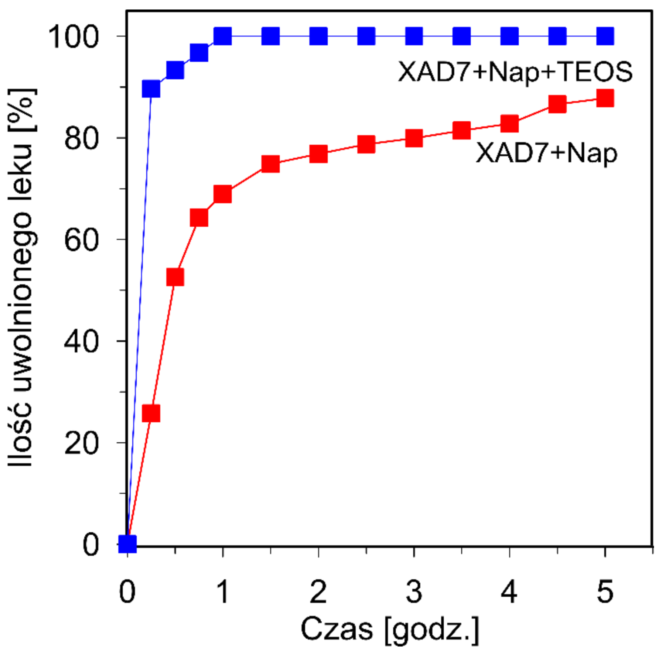
Naproksen to lek należący do NLPZ, szeroko stosowany w leczeniu różnorakiego pochodzenia bóli związanych z procesami zapalnymi. Związek ten jest pochodną kwasu propionowego i jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie (0,0159 mg/ml) [197]. Absorbuje się do krwi dopiero po 1 godzinie od podania. Znacznie szybsza absorbcja obserwowana jest dla soli sodowej naproksenu, jednakże taka forma leku jest niewskazana w przypadku pacjentów ze schorzeniami układu krążenia, np. z nadciśnieniem [198]. Stąd poszukiwane są nowe sposoby zwiększania rozpuszczalności i biodostępności naproksenu. Poniżej, przedstawiono wyniki uwalniania naproksenu z polimeru XAD7 zestawione z wynikami otrzymanymi dla układu, w którym zastosowano TEOS jak środek zwiększający rozpuszczalność leku i przyspieszający jego uwalnianie.

Aby zwiększyć rozpuszczalność naproksenu i uzyskać efekt przyspieszenia uwalniania, układ złożony z polimeru XAD7 z zaadsorbowanym naproksenem nasączono prekursorem żelu krzemionkowego. Tak otrzymany układ wprowadzono do roztworu akceptorowego bez uprzedniej transformacji TEOS-u w żel krzemionkowy. Schemat tego układu pokazano na Rys. 49.



Rys. 49. Schemat syntezy systemu o przyspieszonym uwalnianiu leku

Wyniki uwalniania leku z czystego nośnika polimerowego i układu zmodyfikowanego dodatkiem TEOS-u przedstawiono w postaci krzywych uwalniania na Rys. 50.



Rys. 50. Krzywe uwalniania naproksenu z polimeru XAD7 i polimeru z dodatkiem TEOS-u w buforze fosforanowym o pH = 7,4

Krzywe uwalniania pokazują, że dodatek TEOS-u znacznie przyspiesza desorpcję naproksenu. Efekt gwałtownej desorpcji leku widoczny jest zaraz po zanurzeniu próbki XAD7+Nap+TEOS do buforu o pH = 7,4, bowiem już po 15 minutach uwalnia się aż 90% wprowadzonego leku, a cała dawka leku uwalniana jest już po 1 godzinie. W przypadku próbki niemodyfikowanej jedynie 30% substancji jest uwalniania po 15 minutach i ok. 90% po 5 godzinach. Efekt przyspieszenia spowodowany dodatkiem prekursora krzemionki związany jest z dwoma procesami. Po pierwsze, wprowadzenie TEOS-u powoduje pęcznienie ziaren polimeru z lekiem, co z kolei ułatwia penetrację buforu fosforanowego i desorpcję leku. Po drugie, po zanurzeniu próbki nasączonej TEOS-em do buforu rozpoczyna się proces hydrolizy tetraetoksysilanu w porach polimeru. Powstającym produktem ubocznym jest wydzielany *in situ* etanol, który działa jako kosolwent i ułatwia rozpuszczenie naproksenu osadzonego w XAD7 [199]. Wiadomo bowiem, że alkohol etylowy jest dobrym rozpuszczalnikiem ww. leku [200]. W danym układzie wnętrze polimeru stanowi mikroreaktor, w którym następuje hydroliza i kondensacja TEOS-u połączona z lokalnym rozpuszczaniem leku przez wydzielany *in situ* etanol. Należy nadmienić, że ilość wydzielanego alkoholu jest na tyle niewielka (0,39 ml na próbkę użytą do uwalniania), że nie powoduje zagrożenia dla organizmu żywego, jednak jest wystarczająca, by zwiększyć rozpuszczalność leku i przyspieszyć uwalnianie. Krzemionka powstała w wyniku procesu zol-żel cechuje się wysoką biozgodnością do żywych tkanek [201], a więc ta powstająca w XAD7 również nie powinna wykazywać niekorzystnego wpływu. Dlatego też, zaprezentowany układ wydaje się mieć potencjał aplikacyjny w tworzeniu systemów dostarczania leków trudno rozpuszczalnych w wodzie.

Wyniki badań wskazują, że uwalnianie substancji leczniczych należących do NLPZ naniesionych na porowaty polimer XAD7 może być z powodzeniem modyfikowane poprzez dodatek tetraetoksysilanu. Dalsze postępowanie preparatywne z otrzymanym układem ściśle zależy od rozpuszczalności substancji aktywnej wprowadzonej do XAD7. W przypadku substancji łatwo rozpuszczalnej w wodzie, transformację TEOS-u do żelu krzemionkowego należy przeprowadzić na etapie przygotowywania próbki, wówczas uzyskiwany jest trójskładnikowy kompozyt złożony z polimeru, leku i żelu krzemionkowego. W takim przypadku,

utworzona krzemionka pełni rolę membrany spowalniającej desorpcję i dyfuzję leku. Dla substancji trudno rozpuszczalnej np. naproksenu, transformację TEOS-u należy prowadzić *in situ*, w trakcie uwalniania substancji leczniczej w roztworze fizjologicznym. Postepowanie takie przyczynia się do znacznego przyspieszenia jej uwalniania. Związane jest to ze wzrostem rozpuszczalności naproksenu pod wpływem wydzielanego *in situ* etanolu w trakcie transformacji TEOS-u oraz spęcznieniem materiału pod wpływem silanu.

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W niniejszej dysertacji przedstawiono zagadnienia dotyczące otrzymywania, modyfikacji, charakterystyki i zastosowania układów kompozytowych typu porowaty polimer - żel krzemionkowy. Otrzymane wyniki badań można podsumować ogólnym stwierdzeniem, że transformacja prekursora żelu krzemionkowego wprowadzonego do wnętrza matrycy polimerowej jest skuteczną metodą otrzymywania kompozytów polimerowo-krzemionkowych. Właściwości morfologiczne i strukturalne tych materiałów można łatwo modyfikować poprzez zmianę parametrów syntezy i składu mieszaniny reakcyjnej. Z uwagi na dość obszerny materiał badawczy, szczegółowe wnioski podzielono i kolejno pogrupowano biorąc pod uwagę omawiane w pracy zagadnienia.

Zjawisko pęcznienia porowatego polimeru Amberlite XAD7 w ciekłym i gazowym tetraetoksysilanie:

- zarówno ciekły, jak i gazowy tetraetoksysilan jest dobrym środkiem spęczniającym polimer Amberlite XAD7 ($SD_v\%>130\%$);
- pęcznienie polimeru w ciekłym TEOS-ie w temperaturze pokojowej jest bardzo szybkie (ok. 30 s) i przebiega wieloetapowo;
- polimer nasączony TEOS-em wykazuje zwiększoną plastyczność i odporność mechaniczną;
- pęcznienie polimeru XAD7 w gazowym tetraetoksysilanie odbywa się wolniej (ok. 5 godzin), ale także przebiega wieloetapowo.

Wpływ rodzaju użytej matrycy polimerowej na strukturę kompozytu polimerowo-krzemionkowego i żelu krzemionkowego otrzymanego po kalcynacji kompozytu:

- bez względu na rodzaj zastosowanej matrycy polimerowej, materiały kompozytowe otrzymano w postaci sferycznych ziaren charakteryzujących się wysokim stopniem zmieszania fazy polimerowej i krzemionkowej;
- niepolarne polimery XAD4 i XAD16 słabo pęcznieją w TEOS-ie, stąd otrzymane kompozyty cechuje niska zawartość krzemionki (około 10% wt.) i małe wartości parametrów charakteryzujących porowatość;

- żel krzemionkowy w kompozytach opartych na XAD4 i XAD16 lokuje się wewnątrz porów matrycy i nie powoduje zmian struktury polimeru;
- umiarkowanie polarny XAD7 dobrze pęczniejący w TEOS-ie pozwala uzyskać kompozyt o wysokiej zawartości krzemionki (około 25% wt.);
- żel krzemionkowy w kompozycie opartym na XAD7 ulokowany jest zarówno w porach, jak i przestrzeniach międzyłańcuchowych polimeru;
- materiały krzemionkowe uzyskane w wyniku kalcynacji kompozytów zachowują sferyczną postać ziaren i zbudowane są z nanosfer SiO_2 o zróżnicowanej gęstości upakowania;
- wszystkie uzyskane w wyniku kalcynacji kompozytów materiały krzemionkowe cechuje wysoka porowatość, jednak żel krzemionkowy uzyskany na bazie XAD7 wykazuje wyjątkowo rozwiniętą strukturę porów.

Wpływ obecności żelu krzemionkowego w polimerze XAD7 na jego właściwości:

- żel krzemionkowy osadzony w polimerze XAD7 powoduje usztywnienie sieci polimeru, co uniemożliwia jego pęcznienie w ciekłym rozpuszczalniku (*n*-heptanie);
- obecność żelu krzemionkowego w XAD7 wpływa na rozszerzalność cieplną powstałego kompozytu. Jest ona znacząco inna w stosunku do rozszerzalności cieplnej niemodyfikowanego polimeru XAD7;
- obecność krzemionki podnosi pięciokrotnie odporność na zgniatanie powstałego materiału kompozytowego w porównaniu do niemodyfikowanego XAD7, a dwustopniowy przebieg kruszenia kompozytu potwierdza jego dwuwarstwową budowę typu *„core-shell”.*

Wpływ temperatury syntezy na właściwości kompozytu polimerowo-krzemionkowego i produktu jego kalcynacji:

- podwyższenie temperatury, w jakiej prowadzono syntezę kompozytów może służyć jako czynnik regulujący ich porowatość;
- transformacja prekursora krzemionki w podwyższonej temperaturze (80°C), skutkuje powstaniem zarówno kompozytu, jak i krzemionki o parametrach

porowatości (V_p i S_{BET}) wyższych w porównaniu do tych niemodyfikowanych temperaturowo;

- wprowadzenie prekursora do polimeru powyżej jego temperatury zeszklenia, skutkuje uzyskaniem materiałów (kompozytu i żelu krzemionkowego) o odmiennej morfologii i strukturze w stosunku do materiałów preparowanych w temperaturze pokojowej. Jest to związane ze zwiększeniem plastyczności i zmianą wewnętrznej struktury sieci polimeru w trakcie ogrzewania;
- kompozyt otrzymany w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia polimeru cechuje luźniejsze upakowanie nanosfer w ziarnie, większa heterogeniczność wnętrza ziaren, większa objętość porów i mniejsza powierzchnia właściwa w stosunku do materiału syntezowanego w temperaturze pokojowej;
- kalcynacja kompozytu otrzymanego w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia polimeru pozwala otrzymać wysokoporowaty żel krzemionkowy w postaci monolitu, charakteryzujący się gładszą powierzchnią przełomu wnętrza ziarna w porównaniu do krzemionki otrzymanej z kompozytu otrzymanego metodą konwencjonalną.

Wpływ dodatku oleju silikonowego na właściwości kompozytu polimerowo-krzemionkowego i produktu jego kalcynacji:

- obecność oleju silikonowego ogranicza skutecznie proces kurczenia się sieci polimerowej w trakcie transformacji prekursora, ale nie wypływa na jakość powstałego żelu i wydajność procesu żelowania;
- kompozyt otrzymany w obecności oleju silikonowego cechuje zmniejszona chropowatość i większa jednorodność powierzchni ziarna oraz wyjątkowo duża zawartość SiO_2 (30%), dodatkowo materiał ten posiada pory o większej średnicy w stosunku do materiału niemodyfikowanego;
- żel krzemionkowy powstały w wyniku kalcynacji modyfikowanego kompozytu ma postać cząstek o nieidealnie sferycznym kształcie z pofałdowaną powierzchnią, co wynika ze zmiany struktury ziarna polimeru w trakcie syntezy.

Wpływ dodatku surfaktantu na właściwości kompozytu polimerowo-krzemionkowego i produktu jego kalcynacji:

- wprowadzenie do środowiska reakcji surfaktantu pozwala otrzymać dwa produkty o różnej wielkości ziaren, tj. (1) kompozyt polimerowo-krzemionkowy o sferycznych ziarnach, zbliżonych wymiarowo do ziaren matrycy i (2) drobnocząstkową mezofazę SiO_2-CTAB;
- morfologia oraz właściwości strukturalne uzyskanych produktów zależą od stężenia surfaktantu, rodzaju użytego prekursora krzemionki oraz środowiska reakcji;
- materiały kompozytowe uzyskane z dodatkiem CTAB-u cechują bimodalny rozkład porów oraz niskie wartości parametrów strukturalnych powierzchni właściwej i objętości porów (S_{BET} i Vp);
- kompozyty uzyskane z udziałem TBOS-u wykazują znacznie niższą porowatość niż te uzyskane z użyciem TEOS-u, zwłaszcza dla materiału otrzymanego w środowisku zasadowym;
- żel krzemionkowy powstały w wyniku kalcynacji kompozytów uzyskanych w środowisku zasadowym z TEOS-u cechuje wysoka porowatość wzrastająca wraz ze wzrostem ilości użytego surfaktantu, obecność trzech grup porów oraz morfologia typu *„core-shell”*; próbka otrzymana w obecności TBOS-u również wykazuje dwuwarstwową budowę, jednak upakowanie nanocząstek jest w tym przypadku gęstsze, a parametry porowatości są znacznie wyższe;
- sferyczne żele krzemionkowe otrzymane w środowisku kwasowym wykazują zupełnie inne cechy morfologiczne i strukturalne, niż te powstałe w obecności zasady; w przypadku obu prekursorów ziarna mają podobną morfologię, są nieregularne i mają charakterystyczne pęknięcia; porowatość próbki uzyskanej z TEOS-u jest znacznie wyższa niż tej uzyskanej z TBOS-u, co wynika z różnic w szybkości hydrolizy i kondensacji zastosowanych prekursorów;
- powstała w roztworze dodatkowa drobnoziarnista frakcja żelu krzemionkowego, w przypadku użycia TEOS-u wykazuje wysoką porowatość wynikającą z obecności jednolitych pod względem rozmiaru, heksagonalnie ułożonych porów, co odpowiada strukturze krzemionki typu MCM-41/SBA-3; w zależności od środowiska reakcji ziarna różnią się morfologią;

- drobnoziarnista faza krzemionkowa powstała przy użyciu TBOS-u wykazuje niższą porowatość oraz mniejsze uporządkowanie struktury porów w stosunku do próbek uzyskanych z TEOS-u, natomiast morfologia ziaren w obu przypadkach jest podobna.

Zastosowanie układów typu porowaty polimer-żel krzemionkowy i porowaty polimer-tetraetoksysilan, jako nośniki leków o zmodyfikowanym uwalnianiu:

- porowaty polimer XAD7 może być wykorzystany jako nośnik leków z grupy NLPZ, tj. diklofenaku sodu i naproksenu;
- uwalnianie leków z matrycy XAD7 może być modyfikowane poprzez dodatek tetraetoksysilanu do układu polimer-lek, a uzyskany efekt zależy od sposobu transformacji prekursora do żelu krzemionkowego;
- transformacja silanu do żelu krzemionkowego na etapie przygotowywania próbki skutkuje uzyskaniem trójskładnikowego kompozytu złożonego z polimeru, leku i żelu krzemionkowego, a utworzona krzemionka pełni rolę membrany spowalniającej uwalnianie leku;
- transformacja silanu w buforze w trakcie uwalniania trudnorozpuszczalnego leku takiego, jak naproksen, powoduje gwałtowne przyspieszenie jego uwalniania i wystąpienie tzw. *burst effect;* spowodowane jest to wzrostem rozpuszczalności leku na skutek wydzielanego *in situ* w trakcie transformacji TEOS-u etanolu, który pełni rolę kosolwentu oraz spęcznieniem materiału pod wpływem alkoksysilanu, które ułatwia dyfuzję rozpuszczalnika w głąb matrycy.

Sposobów otrzymywania i modyfikacji kompozytów polimerowo-krzemionkowych jest bardzo wiele. Badania omówione w niniejszej pracy opierają się na wykorzystaniu reakcji zol-żel w połączeniu ze zjawiskiem pęcznienia polimeru w prekursorze krzemionkowym. Przedstawione wyniki dowodzą, że stosowana procedura jest skuteczna, prosta w wykonaniu i łatwa w modyfikacji, a uzyskane materiały kompozytowe oraz żele krzemionkowe cechują ciekawe, a często odmienne od standardowych właściwości strukturalne i morfologiczne, co daje szerokie możliwości praktycznego zastosowania tych materiałów. Dlatego też dalsze rozwijanie i kontynuacja prowadzonych badań w przyszłości wydają się być celowe.

11. DOROBEK NAUKOWY

PUBLIKACJE STANOWIĄCE PODSTAWĘ ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

1) **P. Krasucka**, A. Kierys, W. Stefaniak, J. Goworek, *Polymer-silica composites and silicas produced by high-temperature degradation of organic component*, Thermochimica Acta 615 (2015) 43.
2) **P. Krasucka**, A. Kierys, J. Goworek, *Synthesis of the mesostructured polymer-silica composite and silicon dioxide through polymer swelling in silica precursor,* Adsorption 22 (2016) 663–671.
3) **P. Krasucka**, A. Kierys, W. Stefaniak, J. Goworek, *One-pot synthesis of two different highly porous silica materials,* Microporous Mesoporous Materials 221 (2016) 14-22.
4) **P. Krasucka**, R. Zaleski, K. Skrzypiec, J. Goworek, *Amberlite XAD copolymers as an environment for silica deposition,* Microporous Mesoporous Materials 237 (2017) 210-221.
5) **P. Krasucka**, A. Kierys, J. Goworek, *Effect of Condensing Tetraethoxysilane on Drug Release from Polymer Support*, Adsorption Science and Technology 35 (2017) 490-498.
6) R. Zaleski, **P. Krasucka**, K. Skrzypiec, J. Goworek, *Macro- and Nanoscopic studies of porous polymer swelling*, Macromolecules 50 (13) (2017) 5080–5089.
7) **P. Krasucka**, P. Mergo, G. Wójcik, J. Goworek, R. Zaleski, *Mechanical experiments as a tool for study of swelling-deswelling and structural properties of porous polymers,* Chemical Engineering Science 190 (2018) 21-27.

POZOSTAŁE PUBLIKACJE

1) A. Kierys, R. Kasperek, **P. Kosik (Krasucka)**, Ł. Zimmer, E. Poleszak, J. Goworek, *Effect of silica precursors transformation on diclofenac sodium salt release,* RSC Advances 5 (2015) 94067-94076.
2) A. Kierys, M. Grochowicz, **P. Kosik (Krasucka)**, *The release of ibuprofen sodium salt from permanently porous poly(hydroxyethylmethacrylate-co-*

trimethylpropanetrimethacrylate) resins, Microporous Mesoporous Materials 217 (2015) 133-140.

3) **P. Krasucka**, J. Goworek, *MCM-41 silica as a host material for controlled drug delivery systems,* Annales UMCS Sectio AA Chemia vol. LXX,2 (2015) 45-66.

4) A. Kierys, R. Kasperek, **P. Krasucka**, J. Goworek, *Encapsulation of Diclofenac Sodium within Polymer Beads by Silica Species via Vapour-Phase Synthesis*, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 142 (2016) 30–37.

5) A. Sienkiewicz, **P. Krasucka**, J. Goworek, *Modification of silica-alkyl phase by cationic surfactant and silica precursor*, Surface Innovations 5(1) (2017) 54-64.

6) A. Sienkiewicz, **P. Krasucka**, B. Charmas, W. Stefaniak, J. Goworek, *Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry,* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (2017) https://doi.org/10.1007/s10973-017-6131-9.

7) A. Kierys, **P. Krasucka**, M. Grochowicz, *Vapour-phase method in the synthesis of polymer-ibuprofen sodium-silica gel composites*, Saudi Pharmaceutical Journal 25(7) (2017) 972-980 https://doi.org/10.1016/j.jsps.2017.03.004.

8) M. Gorgol, **P. Krasucka**, J. Goworek, R. Zaleski, *Controlled porosity of MCM-41 obtained by partial blocking of pores by silicone oil*, Acta Physica Polonica A 132 (5) (2017) 1559-1563.

9) K. Szewczuk-Karpisz, **P. Krasucka**, P. Boguta, K. Skic, Z. Sokołowska, G. Fijałkowska, M. Wiśniewska, *Electrical double layer at the gibbsite/anionic polyacrylamide/supporting electrolyte interface – Adsorption, spectroscopy and electrokinetic studies*, Journal of Molecular Liquids 261 (2018) 439-445.

10) K. Szewczuk-Karpisz, **P. Krasucka**, P. Boguta, K. Skic, Z. Sokołowska, G. Fijałkowska, M. Wiśniewska, *Anionic polyacrylamide efficiency in goethite removal from aqueous solutions: goethite suspension destabilization by PAM*, International Journal of Environmental Science and Technology, https://doi.org/10.1007/s13762-018-2064-5

WYSTĄPIENIA KONFERENCYJNE

1) A. Kierys, M. Grochowicz, **P. Kosik (Krasucka)**, *Multicomponenet matrix systems for controlled release of active ingredient* – referat, 6th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience – Siwan 6 Hungary, Szeged 15 – 18.10.2014.
2) A. Kierys, **P. Kosik (Krasucka)**, M. Grochowicz, J. Goworek, *Study on Polymer-drug-silica Composites Synthesis in Vapor Phase* – referat, BIT's 4th Annual Symposium of Drug Delivery Systems – SDDS 2014, China, Suzhou 18 – 20.11.2014 (Medical & Pharmaceutical, Medical Science).
3) **P. Kosik (Krasucka)**, A. Kierys, A. Sienkiewicz, J. Goworek, *Structural modification of permanently porous polymers by swelling in silica precursors* – poster, 9th International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids ISSHAC 9, Poland, Wrocław 17 – 23.07.2015.
4) A. Kierys, **P. Kosik (Krasucka)**, R. Kasperek, E. Poleszak, J. Goworek, *Sorption-Diffusion Processes in Ternary Composites* – referat, 9th International Symposium Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids ISSHAC 9, Poland, Wrocław 17 – 23.07.2015.
5) A. Sienkiewicz, **P. Kosik (Krasucka)**, J. Goworek, *Silica-organic composites and their thermal transformations* – referat, 12th Conference on Calorimetry and Thermal Analysis CCTA, Poland, Zakopane, 6 – 10.09.2015.
6) **P. Krasucka**, A. Kierys, J. Goworek, *Drug release improvement via in situ TEOS transformation* – poster, Fifteenth Ukrainian – Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications simultaneously with Second NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, Lviv, Ukraine, 12 – 15.09.2016.
7) J. Goworek, **P. Krasucka**, R. Zaleski, K. Skrzypiec, *Assessment of swelling kinetics by microscopic studies* – poster, Fifteenth Ukrainian – Polish Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications simultaneously with Second

NANOBIOMAT Conference Nanostructured Biocompatible/Bioactive Materials, Lviv, Ukraine, 12 – 15.09.2016.

8) A. Kierys, A. Sienkiewicz, **P. Krasucka**, J. Goworek, *Wpływ warunków transformacji prekursorów krzemionkowych na strukturę kompozytów typu polimer-SiO_2* – referat, 59 Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, Polska, 19 – 23.09.2016.

9) A. Sienkiewicz, **P. Krasucka**, B. Charmas, J. Goworek, *Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimmetry* – referat, 10th International Seminar of Thermal Analysis and Calorimetry to the memory of Prof. St. Bretsznajder Płock, Polska, 28 – 30.09.2016.

10) **P. Krasucka**, J. Goworek, *Otrzymywanie hierarchicznie strukturalnych materiałów krzemionkowych na matrycach polimerowych* – poster, Fizykochemia Granic Faz-Metody Instrumentalne, Lublin, Polska 23 – 26.04.2017.

11) M. Gorgol, **P. Krasucka**, J. Goworek, R. Zaleski, *Controlled porosity of MCM-41 obtained by partial blocking of pores by silicone oil* – poster, 12th International Workshop on Positron and Positronium Chemistry, Lublin, Polska, 28.08 – 1.09.2017.

BIBLIOGRAFIA

1. S.J. Guo, E.K. Wang, *Functional micro/nanostructures: simple synthesis and application in sensors, fuel cells, and gene delivery,* Accounts of Chemical Research, 44 (2011) 491-500.

2. J.W. Nai, J.X. Kang, L. Guo, *Tailoring the shape of amorphous nanomaterials: recent developments and applications,* Science China-Materials, 58 (2015) 44-59.

3. S.H. Mir, L.A. Nagahara, T. Thundat, P. Mokarian-Tabari, H. Furukawa, A. Khosla, *Review-Organic-Inorganic hybrid functional materials: an integrated platform for applied technologies,* Journal of the Electrochemical Society,165 (2018) 3137-3156.

4. H. Zou, S.S. Wu, J. Shen, *Polymer/silica nanocomposites: Preparation, characterization, properties, and applications,* Chemical Reviews, 108 (2008) 3893-3957.

5. I. Plesa, P.V. Notingher, S. Schlogl, C. Sumereder, M. Muhr, *Properties of polymer composites used in high-voltage applications,* Polymers, 8 (2016) 1-63.

6. R.K. Nayak, K.K. Mahato, B.C. Routara, B.C. Ray, *Evaluation of mechanical properties of* Al_2O_3 *and* TiO_2 *nano filled enhanced glass fiber reinforced polymer composites,* Journal of Applied Polymer Science, 133 (2016).

7. B. Kurc, T. Jesionowski, *Modified* TiO_2-SiO_2 *ceramic filler for a composite gel polymer electrolytes working with* $LiMn_2O_4$, Journal of Solid State Electrochemistry, 19 (2015) 1427-1435.

8. R.S. Chauhan, R. Chaturvedi, P.K. Gutch, *Polymer-clay nano composites,* Defence Science Journal, 56 (2006) 649-664.

9. S.N. Zhumagaliyeva, R.S. Iminova, G.Z. Kairalapova, M.M. Beysebekov, M.K. Beysebekov, Z.A. Abilov, *Composite polymer-clay hydrogels based on bentonite clay and acrylates: synthesis, characterization and swelling capacity,* Eurasian Chemico-Technological Journal, 19 (2017) 279-288.

10. P. Krasucka, W. Stefaniak, A. Kierys, J. Goworek, *Polymer-silica composites and silicas produced by high-temperature degradation of organic component,* Thermochimica Acta, 615 (2015) 43-50.

11. C.J.S. Brinker, G. W., *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Boston: Academic Press.

12. K.C. Chang, C.Y. Lin, H.F. Lin, S.C. Chiou, W.C. Huang, J.M. Yeh, J.C. Yang, *Thermally and mechanically enhanced epoxy resin-silica hybrid materials containing primary amine-modified silica nanoparticles,* Journal of Applied Polymer Science, 108 (2008) 1629-1635.

13. J. Macan, I. Brnardic, S. Orlic, H. Ivankovic, M. Ivankovic, *Thermal degradation of epoxy-silica organic-inorganic hybrid materials*, Polymer Degradation and Stability, 91 (2006) 122-127.

14. J.P. Moore, J.A. Shumaker, M.D. Houtz, L.R. Sun, A.N. Khramov, J.G. Jones, *Thermal and optical properties of novel polyurea/silica organic-inorganic hybrid materials,* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 63 (2012) 168-176.

15. H. Zou, S.S. Wu, J. Shen, *Preparation of silica-coated poly(styrene-co-4-vinylpyridine) particles and hollow particles*, Langmuir, 24 (2008) 10453-10461.

16. S. Meer, A. Kausa, T. Iqbal, *Attributes of polymer and silica nanoparticle composites: a review,* Polymer-Plastics Technology and Engineering, 55 (2016) 826-861.

17. D.W. Lee, B.R. Yoo, *Advanced silica/polymer composites: materials and applications,* Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 38 (2016) 1-12.

18. K.S. Kumar, V.B. Kumar, P. Paik, *Recent advancement in functional core-shell nanoparticles of polymers: synthesis, physical properties, and applications in medical biotechnology*, Journal of Nanoparticles, 2013 (2013) 1-24.

19. X.T. Shi, Y.J. Wang, L. Ren, N.R. Zhao, Y.H. Gong, D.A. Wang, *Novel mesoporous silica-based antibiotic releasing scaffold for bone repair,* Acta Biomaterialia, 5 (2009) 1697-1707.

20. G. Toskas, C. Cherif, R.D. Hund, E. Laourine, A. Fahmi, B. Mahltig, *Inorganic/organic (SiO_2)/peo hybrid electrospun nanofibers produced from a modified sol and their surface modification possibilities*, ACS Applied Materials and Interfaces, 3 (2011) 3673-3681.

21. K.A. Bhat, N.V. Prabhu, D. Sangeeth, *Polymer/Silica composites fabricated by sol-gel technique for medical applications*, Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 26 (2012) 121-129.

22. I. Ab Rahman, V. Padavettan, *Synthesis of silica nanoparticles by sol-gel: size-dependent properties, surface modification, and applications in silica-polymer nanocomposites-a review,* Journal of Nanomaterials, 2012.

23. J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, 2013, Warszawa: PWN.

24. K. Kelar, *Chemia polimerów*, 1991, Poznań: Politechnika Poznańska.

25. IUPAC, *Compendium of polymer terminology and nomenclature IUPAC recommendations 2008*, 2008.

26. D.W. Sęk, A. Włochowicz, *Chemia polimerów i polimery biodegradowalne*, 1996, Bielsko-Biała: Wydaw. Politechniki Łódzkiej Filii w Bielsku-Białej.

27. J.P. Pielichowski, A. Puszyński, *Chemia polimerów,* 1998, Kraków: Wydawnictwa AGH.

28. S. Połowiński, *Chemia fizyczna polimerów,* 2001, Łódź: Wydawnictwo Politechniki Łódzkiej.

29. K.A. Kun, R. Kunin, *Macroreticular resins .3. formation of macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers,* Journal of Polymer Science, 6 (1968) 2689-2701.

30. O. Okay, *Macroporous copolymer networks*, Progress in Polymer Science, 25 (2000) 711-779.

31. D.C. Sherrington, *Preparation, structure and morphology of polymer supports,* Chemical Communications, 21 (1998) 2275-2286.

32. M.T. Gokmen, F.E. Du Prez, *Porous polymer particles—A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and applications.* Progress in Polymer Science, 37 (2012) 365-405.

33. D.C. Wu, F. Xu, B. Sun, R.W. Fu, H.K. He, K. Matyjaszewski, *Design and preparation of porous polymers,* Chemical Reviews, 112 (2012) 3959-4015.

34. G.W. Ehrenstein, Ż. Brocka-Krzemińska, *Materiały polimerowe: struktura, właściwości, zastosowanie*, 2016, Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN.

35. H. Tsuji, I. Fukui, *Enhanced thermal stability of poly(lactide)s in the melt by enantiomeric polymer blending.* Polymer, 44 (2003) 2891-2896.

36. Q.S. Shen, K.Y. Wong, *Improved thermal stability of poled polymers by optimized physical aging process,* Optics Communications, 164 (1999) 47-50.

37. J.P. Critchley, G.J. Knight, W.W. Wright, *Heat-resistant polymers technologically useful materials*. 1983, Nowy Jork: Springer US.

38. R. Khankrua, S. Pivsa-Art, H. Hiroyuki, S. Suttiruengwong, *Thermal and mechanical properties of biodegradable polyester/silica nanocomposites.* 10th Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium, 34 (2013) 705-713.

39. A. Leszczynska, J. Njuguna, K. Pielichowski, J.R. Banerjee, *Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties. Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes,* Thermochimica Acta, 454 (2007) 1-22.

40. Y. Zhang, H.F. Chan, K.W. Leong, *Advanced materials and processing for drug delivery: the past and the future,* Adv Drug Deliv Rev, 65 (2013) 104-120.

41. M.F. Canbolat, A. Celebioglu, T. Uyar, *Drug delivery system based on cyclodextrin-naproxen inclusion complex incorporated in electrospun polycaprolactone nanofibers,* Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 115 (2014) 15-21.

42. F. Bassyouni, N. El Halwany, M.A. Rehim, M. Neyfeh, *Advances and new technologies applied in controlled drug delivery system*, Research on Chemical Intermediates, 41 (2015) 2165-2200.

43. F.K. Jamil, S. Sharma, S. Vishvakarma, *Review on stomach specific drug delivery systems: development and evaluation*, International Journal of Research in Pharmaceutical and Biomedical Sciences, 2 (2011). 1427-1433.

44. IUPAC, *Compendium of Chemical Terminology Gold Book*, 2014-02-24: Version 2.3.3.

45. A. Tuncel, E. Piskin, *Nonswellable and swellable poly(EGDMA) microspheres,* Journal of Applied Polymer Science, 62 (1996) 789-798.

46. S. Gopakumar, M.R.G. Nair, *Swelling characteristics of NR/PU block copolymers and the effect of NCO/OH ratio on swelling behaviour,* Polymer, 46 (2005) 10419-10430.

47. A. Pourjavadi, H. Salimi, *New protein-based hydrogel with superabsorbing properties: effect of monomer ratio on swelling behavior and kinetics,* Industrial snd Engineering Chemistry Research, 47 (2008) 9206-9213.

48. D.Z. Chen, S.P. Yi, W.B. Wu, Y.L. Zhong, J. Liao, C. Huang, W.J. Shi, *Synthesis and characterization of novel room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers using Vinyl-POSS derivatives as cross linking agents,* Polymer, 51 (2010) 3867-3878.

49. T. Begam, A.K. Nagpal, R. Singhal, *A comparative study of swelling properties of hydrogels based on poly(acrylamide-co-methyl methacrylate) containing physical and chemical crosslinks,* Journal of Applied Polymer Science, 89 (2003) 779-786.

50. P.J. Flory, J. Rehner, *Statistical mechanics of cross-linked polymer networks ii. swelling,* The Journal of Chemical Physics, 11 (1943) 521-526.

51. L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science, 4th edition,* Introduction to Physical Polymer Science, (2006) 1-845.

52. I.E. Pacios, M.J. Molina, M.R. Gomez-Anton, I.F. Pierola, *Correlation of swelling and crosslinking density with the composition of the reacting mixture employed in radical crosslinking copolymerization*, Journal of Applied Polymer Science, 103 (2007) 263-269.

53. C.L. Bell, N.A. Peppas, *Equilibrium and dynamic swelling of polyacrylates.* Polymer Engineering and Science, 36 (1996) 1856-1861.

54. N. Bouklas, R. Huang, *Swelling kinetics of polymer gels: comparison of linear and nonlinear theories.* Soft Matter, 8 (2012) 8194-8203.

55. T. Tanaka, D.J. Fillmore, *Kinetics of swelling of gels.* The Journal of Chemical Physics, 70 (1979) 1214-1218.

56. C.Y. Hui, V. Muralidharan, *Gel mechanics: a comparison of the theories of Biot and Tanaka, Hocker, and Benedek,* Journal of Chemical Physics, 123 (2005) 1-7.

57. Y. Li, T. Tanaka, *Kinetics of swelling and shrinking of gels,* The Journal of Chemical Physics, 92 (1990) 1365-1371.

58. F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, E. Vasheghani-Farahani, *Theoretical description of hydrogel swelling: a review,* Iranian Polymer Journal, 19 (2010) 375-398.

59. V.A. Davankov, A.V. Pastukhov, *paradoxes of thermodynamics of swelling equilibria of polymers in liquids and vapors,* Journal of Physical Chemistry B, 115 (2011) 15188-15195.

60. S. Dutta, D. Dey, D. Dhara, *Poly(ethylene glycol)-containing cationic hydrogels with lipophilic character,* Journal of Applied Polymer Science, 131 (2014).

61. I.A.M. Ibrahim, A.A.F. Zikry, M.A. Sharaf, *Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica,* Journal of American Science, 6 (2010) 985-989.

62. M. Sumper, N. Kroger, *Silica formation in diatoms: the function of long-chain polyamines and silaffins,* Journal of Materials Chemistry, 14 (2004). 2059-2065.

63. J. Descles, M. Vartanian, A. El Harrak, M. Quinet, N. Bremond, G. Sapriel, J. Bibette, P.J. Lopez, *New tools for labeling silica in living diatoms,* New Phytologist, 177 (2008) 822-829.

64. C. Law, C. Exley, *New insight into silica deposition in horsetail (equisetum arvense),* BMC Plant Biology, 11 (2011) 1-9.

65. S. Yamanaka, K. Sato, F. Ito, S. Komatsubara, H. Ohata, K. Yoshino, *Roles of silica and lignin in horsetail (equisetum hyemale), with special reference to mechanical properties,* Journal of Applied Physics, 111 (2012) 1-6.

66. H.E. Bergna, W.O. Roberts, *Colloidal silica: fundamentals and applications*, 2005, Boca Raton, CRC Press.

67. http://terralab.pl/galeria-kwarcu/(dostęp 15.09.2018).

68. A. Maciejewska, *Respirabilna krystaliczna krzemionka: kwarc i krystobalit. Oznaczanie w powietrzu na stanowiskach pracy metodą spektrometrii w podczerwieni (FT-IR), w pastylkach z KBr,* Podstawy i Metody Oceny Środowiska Prac, 4 (2012) 117-130.

69. C. Fruijtier-Polloth, *The toxicological mode of action and the safety of synthetic amorphous silica-A nanostructured material,* Toxicology, 294 (2012) 61-79.

70. L.T. Zhuravlev, *The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model*, Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 173 (2000) 1-38.

71. I. Halasz, A. Kierys, J. Goworek, H.M. Liu, R.E. Patterson, *^{29}Si NMR and Raman glimpses into the molecular structures of acid and base set silica gels obtained from TEOS and Na-silicate*, Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 24788-24799.

72. H.S. Katz, J. V. Milewski, *Handbook of fillers for plastics*, 1987, Nowy Jork: Van Nostrand Reinhold Co.

73. M. Ebelmen, *Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les e'thers*, Annales de Chimie et de Physique, 16 (1846) 166.

74. T.J. Graham, *On the properties of silicic acid and other analogous substances*, Journal of the Chemical Society, 17 (1864) 318-327.

75. G.J. Owens, R.K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C.M. Han, C. Mahapatra, H.W. Kim, J.C. Knowles, *Sol-gel based materials for biomedical applications*, Progress in Materials Science, 77 (2016) 1-79.

76. W.A. Patrick, *Silica gel and process of making same*, in *Google Patents*, 1919.

77. L.L. Hench, J.K. West, *The sol-gel process*, Chemical Reviews, 90 (1990) 33-72.

78. J. Zarzycki, *Past and present of sol-gel science and technology*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8 (1997) 17-22.

79. N. Baccile, F. Babonneau, B. Thomas, T. Coradin, *Introducing ecodesign in silica sol-gel materials*, Journal of Materials Chemistry, 19 (2009) 8537-8559.

80. B. Arkles, G. L. Larson , *Silicon Compounds: silanes and silicones*, 3 wydanie, 2013, Morrisville, Pennsylvania: Gelest inc.

81. F. Branda, *The sol-gel route to nanocomposites*. Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications, (2011) 323-340.

82. O.V. Filonenko, V.S. Kuts, M.I. Terebinska, V.V. Lobanov, *Quantumchemical calculation of ^{29}Si NMR spectrum of silicon dioxide fullerene-like molecules*, Chemistry, Physics and Technology of Surface, 6 (2015) 263-268.

83. K.R. Iler, *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*, 1979, Nowy Jork: John Wiley & Sons.

84. A.M. Buckley, M. Greenblatt, *The sol-gel preparation of silica-gels*, Journal of Chemical Education, 71 (1994) 599-602.

85. W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in micron size range*, Journal of Colloid and Interface Science, 26 (1968) 62-69.

86. M.A. Hood, *Synthetic Strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles,* Materials, 7 (2014) 7583-7583.

87. P. Hajji, L. David, J.F. Gerard, J.P. Pascault, G. Vigier, *Synthesis, structure, and morphology of polymer-silica hybrid nanocomposites based on hydroxyethyl methacrylate,* Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 37 (1999) 3172-3187.

88. X.L. Ji, J.E. Hampsey, Q.Y. Hu, J.B. He, Z.Z. Yang, Y.F. Lu, *Mesoporous silica-reinforced polymer nanocomposites,* Chemistry of Materials, 15 (2003) 3656-3662.

89. L.Z. Bing, L. Bois, B. Grosgogeat, F. Chassagneux, F. Toche, R. Chiriac, N. Pradelle-Plasse, B. Gardiola, P. Colon, A. Brioude, *Nanocomposites from mesoporous silica and dimethacrylic resin*, Microporous and Mesoporous Materials, 175 (2013).

90. J. Parvole, L. Billon, J.P. Montfort, *Formation of polyacrylate brushes on silica surfaces.* Polymer International, 51 (2002) 1111-1116.

91. A. Sayari, S. Hamoudi, *Periodic mesoporous silica-based organic-inorganic nanocomposite materials,* Chemistry of Materials, 13 (2001) 3151-3168.

92. A. Krysztafkiewicz, B. Rager, T. Jesionowski, *The effect of surface modification on physicochemical properties of precipitated silica,* Journal of Materials Science, 32 (1997) 1333-1339.

93. F. Ciesielczyk, K. Szwarc-Rzepka, T. Jesionowski, *Evaluation of physicochemical properties of a new group of SiO_2/silane/POSS hybrid materials,* Surface and Interface Analysis, 45 (2013) 998-1007.

94. H. Tu, C.E. Heitzman, P.V. Braun, *Patterned poly(N-isopropylacrylamide) brushes on silica surfaces by microcontact printing followed by surface-initiated polymerization*, Langmuir, 20 (2004) 8313-8320.

95. M.A. Hood, M. Mari, R. Munoz-Espi, *Synthetic strategies in the preparation of polymer/inorganic hybrid nanoparticles,* Materials, 7 (2014) 7584-7614.

96. A. Kierys, M. Dziadosz, J. Goworek, *Polymer/silica composite of core-shell type by polymer swelling in TEOS,* Journal of Colloid and Interface Science, 349 (2010) 361-365.

97. G.W. Jia, Y.S. Xu, J. Qian, J.X. Xu, *Preparation of hybrid nanocomposite particles via in situ miniemulsion polymerization and the sol-gel process,* Macromolecular Materials and Engineering, 293 (2008) 149-154.

98. A. Morikawa, Y. Iyoku, M. Kakimoto, Y. Imai, *Preparation of new polyimide silica hybrid materials via the sol-gel process.* Journal of Materials Chemistry, 2 (1992) 679-690.

99. M. Arakawa, K. Sukata, M. Shimada,Y. Agari, *Organic-inorganic hybrid materials. II. Preparation and properties of higher silica containing polycarbonate-silica hybrid materials*, Journal of Applied Polymer Science, 100 (2006) 4273-4279.

100. L. De Stefano, L. Rotiroti, E. De Tommasi, I. Rea, I. Rendina, M. Canciello, G. Maglio, R. Palumbo, *Hybrid polymer-porous silicon photonic crystals for optical sensing,* Journal of Applied Physics, 106 (2009) 1-5.

101. O.N. Ruzimurakov, *Hybrid polymer-silica adsorbent for chromatography,* Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamentals and Applications, (2006) 55-62.

102. E. Todorova, G. Chernev, N. Okolie, I.M. Salvado, *Structure and properties of innovative silica hybrid materials synthesized for environmental applications,* Biotechnology and Biotechnological Equipment, 29 (2015) 44-51.

103. P. Pakawanit, S. Ananta, T.K. Yun, J.Y. Bae, W.G. Jang, H. Byun, J.H. Kim, *A strategy to design biocompatible polymer particles possessing increased loading efficiency and controlled-release properties,* RSC Advances, 4 (2014) 39287-39296.

104. A. Kierys, R. Kasperek, P. Krasucka, L. Zimmer, E. Poleszak, J. Goworek, *Effect of silica precursor transformation on diclofenac sodium release,* RSC Advances, 5 (2015) 94067-94076.

105. M.D. Alba, Z.H. Luan, J. Klinowski, *Titanosilicate mesoporous molecular sieve MCM-41: Synthesis and characterization,* Journal of Physical Chemistry, 100 (1996) 2178-2182.

106. A. Rashti, H. Yahyaei, S. Firoozi, S. Ramezani, A. Rahiminejad, R. Karimi, K. Farzaneh, M. Mohseni, H. Ghanbari, *Development of novel biocompatible hybrid nanocomposites based on polyurethane-silica prepared by sol gel process,* Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications, 69 (2016) 1248-1255.

107. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids,* Pure and Applied Chemistry, 66 (1994) 1739-1758.

108. P. Klobes, K. Meyer, R.G. Munro, *Porosity and specific surface area measurements for solid materials*, National Institute of Standards and Technology Special Publication. 2006, Waszyngton: U.S. Government printing office.

109. K. Sing, *The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials,* Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 187 (2001) 3-9.

110. J. Ościk, *Adsorpcja,* 1979, Warszawa: PWN.

111. Z. Sarbak, *Metody instrumentalne w badaniach adsorbentów i katalizatorów*, 2005, Poznań: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza.

112. T. Goworek, K. Ciesielski, B. Jasinska, J. Wawryszczuk, *Positronium states in the pores of silica gel,* Chemical Physics, 230 (1998) 305-315.

113. R. Zaleski, W. Stefaniak, M. Maciejewska, J. Goworek, *Porosity of polymer materials by various techniques,* Journal of Porous Materials, 16 (2009) 691-698.

114. R. Zaleski, A. Kierys, M. Dziadosz, J. Goworek, I. Halasz, *Positron annihilation and N_2 adsorption for nanopore determination in silica-polymer composites*, RSC Advances, 2 (2012) 3729-3734.

115. R. Zaleski, *Principles of positron porosimetry,* Nukleonika, 60 (2015) 795-800.

116. A. Barbacki, *Mikroskopia elektronowa*, Vol. III. 2007, Poznań: Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.

117. G. Słowik, *Podstawy mikroskopii elektronowej i jej wybrane zastosowania w charakterystyce katalizatorów nośnikowych*, in *Adsorbenty i katalizatory : wybrane technologie a środowisko*, 2012, Uniwersytet Rzeszowski: Rzeszów.

118. K. Sajewicz, *Oddziaływanie elektrostatyczne ostrza z powierzchnią w kelwinowskiej mikroskopii sił atomowych-Praca doktorska*, 2012, Kraków: Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Uniwersytet Jagielloński.

119. R. Howland, L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy (Park Scientific instruments)*, 2000.

120. https://www.zygo.com/?/met/profilers/opticalprofilersabout.html (dostęp 14.10.2017).

121. http://technolutions.pl/pl/portfolio/profilometr-optyczny/ (dostęp 14.10.2017).

122. Z. Kęcki, *Podstawy spektroskopii molekularnej*, 1998, Warszawa: Wdawnictwo Naukowe PWN.

123. T.M. Budnyak, I.V. Pylypchuk, V.A. Tertykh, E.S. Yanovska, D. Kolodynska, *Synthesis and adsorption properties of chitosan-silica nanocomposite prepared by sol-gel method,* Nanoscale Research Letters, 10 (2015) 1-10.

124. T.I. Yang, R.N.C. Brown, L.C. Kempel, P. Kofinas, *Controlled synthesis of core-shell iron-silica nanoparticles and their magneto-dielectric properties in polymer composites,* Nanotechnology, 22 (2011) 1-8.

125. W. Zhang, A.A. Dehghani-Sanij, R.S. Blackburn, *IR study on hydrogen bonding in epoxy resin-silica nanocomposites*, Progress in Natural Science-Materials International, 18 (2008) 801-805.

126. R.H. Atalla, U.P. Agarwal, J.S. Bond, *Raman Spectroscopy*, in *Surface analysis of paper*, 1995, Boca Raton, FL: CRC Press, Inc.

127. Q.H. Zhang, Y.Q. Feng, S.L. Da, *Preparation and characterization of silica-zirconia supports for normal-phase liquid chromatography,* Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 23 (2000) 1461-1475.

128. D.M. Price, D.J. Hourston, F. Dumont, *Thermogravimetry of polymers*, in *Encyclopedia of analytical chemistry*, 2000, John Wiley & Sons: Chichester.

129. J. Paulik, F. Paulik, M. Arnold, *The derivatograph-c - a microcomputer-controlled simultaneous TG, DTG, DTA, TD and EGA apparatus .1.* Journal of Thermal Analysis, 32 (1987) 301-309.

130. K.V. Kodre, S.R. Attarde, P.R. Yendhe, R.Y. Patil, V.U. Barge, *Differential scanning calorimetry: a review,* Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis, 3 (2014) 11-22.

131. P. Gabbott, *A practical introduction to differential scanning calorimetry*, in *principles and applications of thermal analysis*, 2008, Blackwell Publishing: Oxford, UK.

132. S. Mackiewicz, *Dyfraktometria rentgenowska w badaniach nieniszczących – Nowe normy europejskie*, *Krajowa Konferencja Badań Radiograficznych* 2005: Popów.

133. L. Zu, R.R. Li, L.Y. Jin, H.Q. Lian, Y. Liu, X.G. Cui, *Preparation and characterization of polypropylene/silica composite particle with interpenetrating network via hot emulsion sol-gel approach.* Progress in Natural Science-Materials International, 24 (2014) 42-49.

134. M. Kruk, M. Jaroniec, J.H. Kim, R. Ryoo, *Characterization of highly ordered MCM-41 silicas using X-ray diffraction and nitrogen adsorption,* Langmuir, 15 (1999) 5279-5284.

135. https://www.lenntech.com/Data-sheets/Amberlite-XAD4-L.pdf. *Specyfikacja Amberlite XAD4 ROHM HASS (dostęp 30.10.2017)*.

136. http://file.yizimg.com/140240/2006926132310250301258.pdf. *Specyfikacja Amberlite XAD16 ROHM HASS (dostęp 30.10.2017)*.

137. http://i01.yizimg.com/upload/140240/2006926132456907298535.pdf. *Specyfikacja Amberlite XADHP7HP ROHM HASS (dostęp 30.10.2017)*.

138. C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Ordered Mesoporous Molecular-Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism,* Nature, 359 (1992). 710-712.

139. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/131903?lang=pl&region=PL. *Specyfikacja Tetraetoksysilanu (TEOS) (dostęp 17.04.18)*

140. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/t5702?lang=pl&region=PL. *Specyfikacja Tetrabutoksysilanu (TBOS) (dostęp 17.04.18)*.

141. H. Yamada, C. Urata, E. Yamamoto, S. Higashitamori, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Effective use of alkoxysilanes with different hydrolysis rates for particle size control of aqueous colloidal mesostructured and mesoporous silica nanoparticles by the seed-growth method,* ChemNanoMat, 1 (2015) 194-202.

142. M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger, *The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*, Advanced Materials, 9 (1997) 254-257.

143. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/d6899?lang=pl&region=PL. *Specyfikacja produktu diklofenak sól sodowa (dostęp 27.02.18)*.

144. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers,* Journal of the American Chemical Society, 60 (1938) 309-319.

145. E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms,* Journal of the American Chemical Society, 73 (1951) 373-380.

146. J. Kansy, *Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra,* Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 374 (1996) 235-244.

147. T. Russ, R. Brenn, M. Geoghegan, *Equilibrium swelling of polystyrene networks by linear polystyrene,* Macromolecules, 36 (2003) 127-141.

148. S. Nandi, H.H. Winter, *Swelling behavior of partially cross-linked polymers: A ternary system,* Macromolecules, 38 (2005) 4447-4455.

149. S.G. Croll, *Application of the Flory-Rehner equation and the Griffith fracture criterion to paint stripping,* Journal of Coatings Technology and Research, 7 (2010) 49-55.

150. H. Omidian, S.A. Hasherni, F. Askari, S. Nafisi, *Swelling and crosslink density measurements for hydrogels.* Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 3 (1994) 115-119.

151. Y. Liu, B.L. Shi, *Determination of Flory interaction parameters between polyimide and organic solvents by HSP theory and IGC,* Polymer Bulletin, 61 (2008) 501-509.

152. A. Kierys, R. Zaleski, W. Buda, S. Pikus, M. Dziadosz, J. Goworek, *Nanostructured polymer-titanium composites and titanium oxide through polymer swelling in titania precursor,* Colloid and Polymer Science, 291 (2013) 1463-1470.

153. http://mathworld.wolfram.com/SpherePacking.html. *Gęstość upakowania sfer (dostęp 27.02.18)*.

154. https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/1/xad7pis.pdf, *Specyfikacja polimerów Amberlite XAD (dostęp 27.02.18).*

155. R. Zaleski, P. Krasucka, K. Skrzypiec, J. Goworek, *Macro- and nanoscopic studies of porous polymer swelling*, Macromolecules, 50 (2017) 5080-5089.

156. V.A. Davankov, A.V. Pastukhov, *Swelling of crosslinked polymers in liquids and vapors. rational explanation of thermodynamic paradoxes,* Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics, 228 (2014) 691-710.

157. L. Juan-Peiro, A. Bernhammer, A. Pastor, M. de la Guardia, *The use of amberlite adsorbents for green chromatography determination of volatile organic compounds in air,* Journal of Analytical Methods in Chemistry, (2012) 1-6.

158. R. Zaleski, W. Dolecki, A. Kierys, J. Goworek, *n-Heptane adsorption and desorption on porous silica observed by positron annihilation lifetime spectroscopy*, Microporous and Mesoporous Materials, 154 (2012) 142-147.

159. M.J. Giuliodori, H.L. Lujan, W.S. Briggs, G. Palani, S.E. DiCarlo, *Hooke's law: applications of a recurring principle,* Advances in Physiology Education, 33 (2009) 293-296.

160. T. Erber, *Hooke's law and fatigue limits in micromechanics,* European Journal of Physics, 22 (2001) 491-499.

161. D. Nagao, H. Osuzu, A. Yamada, E. Mine, Y. Kobayashi, M. Konno, *Particle formation in the hydrolysis of tetraethyl orthosilicate in pH buffer solution,* Journal of Colloid and Interface Science, 279 (2004) 143-149.

162. O. Malay, I. Yilgor, Y.Z. Menceloglu, *Effects of solvent on TEOS hydrolysis kinetics and silica particle size under basic conditions,* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 67 (2013) 351-361.

163. *http://www.ztch.umcs.lublin.pl/materialy/rozdzial_06.pdf*.

164. P. Krasucka, R. Zaleski, K. Skrzypiec, J. Goworek, *Amberlite XAD copolymers as an environment for silica deposition,* Microporous and Mesoporous Materials, 237 (2017) 210-221.

165. A. Sienkiewicz, P. Krasucka, B. Charmas, W. Stefaniak, J. Goworek, *Swelling effects in cross-linked polymers by thermogravimetry.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2017) 1-6.

166. R.K. Everett, P. Matic, D.P. Harvey, A. Kee, *The microstructure and mechanical response of porous polymers,* Materials Science and Engineering A, 249 (1998) 7-13.

167. Y.H. Xu, Y. Tsai, D.W. Zheng, K.N. Tu, C. Wo Ong, C.L. Choy, B. Zhao, Q.Z. Liu, M. Brongo, *Measurement of mechanical properties for dense and porous polymer films having a low dielectric constant,* Journal of Applied Physics, 88 (2000) 5744-5750.

168. J. Premachandra, C. Kumudinie, W. Zhao, J.E. Mark, T.D. Dang, J.P. Chen, F.E. Arnold, *Polymer-silica hybrid materials prepared from some functionalized polybenzoxazoles and polybenzobisthiazoles,* Journal of Sol-Gel Science and Technology, 7 (1996) 163-175.

169. J.M. Yeh, C.T. Yao, C.F. Hsieh, H.C. Yang, C.P. Wu, *Preparation and properties of amino-terminated anionic waterborne-polyurethane-silica hybrid materials through a sol-gel process in the absence of an external catalyst,* European Polymer Journal, 44 (2008) 2777-2783.

170. H.M. Jiang, Z. Zheng, Z.M. Li, X.L. Wang, *Effects of temperature and solvent on the hydrolysis of alkoxysilane under alkaline conditions,* Industrial and Engineering Chemistry Research, 45 (2006) 8617-8622.

171. M.W. Colby, A. Osaka, J.D. Mackenzie, *Effects of temperature on formation of silica-gel.* Journal of Non-Crystalline Solids, 82 (1986) 37-41.

172. T.T.M. Tan, B.M. Rode, *Molecular modelling of polymers.3. Prediction of glass transition temperatures of poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) and polyacrylamide derivatives,* Macromolecular Theory and Simulations, 5 (1996) 467-475.

173. M.H. Keshavarz, K. Esmaeilpour, H. Taghizadeh, *A new approach for assessment of glass transition temperature of acrylic and methacrylic polymers from structure of their monomers without using any computer codes,* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 126 (2016) 1787-1796.

174. https://www.serva.de/enDE/ProductDetails/896_35145_Silicone_DC_ 550_fluid_115_cst_pract_0_0.html, *Specyfikacja produktu olej silikonowy DC550 (dostęp 27.02.18).*

175. https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/378488?lang=pl& region=PL&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-4, *Specyfikacja Poli(dimetylolsiloksano-co-methylfenylsiloksanu) (dostęp 27.02.18).*

176. C. Jiang, Y.M. Zhang, Q.H. Wang, T.M. Wang, *Superhydrophobic polyurethane and silica nanoparticles coating with high transparency and fluorescence,* Journal of Applied Polymer Science, 129 (2013) 2959-2965.

177. S.C. Feifel, F. Lisdat, *Silica nanoparticles for the layer-by-layer assembly of fully electro-active cytochrome c multilayers,* Journal of Nanobiotechnology, 9 (2011) 1-12.

178. S. Music, N. Filipovic-Vincekovic, L. Sekovanic, *Precipitation of amorphous* SiO_2 *particles and their properties,* Brazilian Journal of Chemical Engineering, 28 (2011) 89-94.

179. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials*, Angewandte Chemie-International Edition, 45 (2006) 3216-3251.

180. C.F. Cheng, Z.H. Luan, J. Klinowski, *The role of surfactant micelles in the synthesis of the mesoporous molecular-sieve MCM-41*, Langmuir, 11 (1995) 2815-2819.

181. F. Kleitz, F. Marlow, G.D. Stucky, F. Schuth, *Mesoporous silica fibers: Synthesis, internal structure, and growth kinetics*, Chemistry of Materials, 13 (2001) 3587-3595.

182. K.K. Kang, H.K. Rhee, *Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon source*, Microporous and Mesoporous Materials, 84 (2005) 34-40.

183. H. Yamada, C. Urata, Y. Aoyama, S. Osada, Y. Yamauchi, K. Kuroda, *Preparation of colloidal mesoporous silica nanoparticles with different diameters and their unique degradation behavior in static aqueous systems*, Chemistry of Materials, 24 (2012) 1462-1471.

184. P. Krasucka, W. Stefaniak, A. Kierys, J. Goworek, *One-pot synthesis of two different highly porous silica materials*, Microporous and Mesoporous Materials, 221 (2016) 14-22.

185. P. Krasucka, J. Goworek, A. Kierys, *Synthesis of the mesostructured polymer-silica composite and silicon dioxide through polymer swelling in silica precursor*, Adsorption, 22 (2016) 663-671.

186. R.E. Morsi, R.S. Mohamed, *Nanostructured mesoporous silica: influence of the preparation conditions on the physical-surface properties for efficient organic dye uptake*, Royal Society Open Science, 5 (2018) 1-15.

187. A. Inotai, B. Hanko, A. Meszaros, *Trends in the non-steroidal anti-inflammatory drug market in six Central-Eastern European countries based on retail information*, Pharmacoepidemiol Drug Saf, 19 (2010) 183-190.

188. S.E. Gabriel, J.L. Wagner, *Costs and effectiveness of nonsteroidal anti-inflammatory drugs: The importance of reducing side effects*, Arthritis Care and Research, 10 (1997) 56-63.

189. C. Sostres, C.J. Gargallo, M.T. Arroyo, A. Lanas, *Adverse effects of non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs, aspirin and coxibs) on upper gastrointestinal tract*, Best Practice and Research in Clinical Gastroenterology, 24 (2010) 121-132.

190. C.K. Ong, P. Lirk, C.H. Tan, R.A. Seymour, *An evidence-based update on nonsteroidal anti-inflammatory drugs*, Clinical Medicine Research, 5 (2007) 19-34.

191. D. Haznar, G. Garbacz, *Wybrane aspekty technologii leków o modyfikowanym uwalnianiu*, Technologia Postaci Leku, 65 (2009) 749-757.

192. T. Yoshida, T.C. Lai, G.S. Kwon, K. Sako, *pH- and ion-sensitive polymers for drug delivery,* Expert Opinion on Drug Delivery, 10 (2013) 1497-1513.

193. A. Fini, G. Bassini, A. Monastero, C. Cavallari, *Diclofenac Salts, VIII. effect of the counterions on the permeation through porcine membrane from aqueous saturated solutions*, Pharmaceutics, 4 (2012) 413-429.

194. A. Kierys, R. Kasperek, P. Krasucka, J. Goworek, *Encapsulation of diclofenac sodium within polymer beads by silica species via vapour-phase synthesis*, Colloids Surface B Biointerfaces, 142 (2016) 30-37.

195. N. Murillo-Cremaes, P. Subra-Paternault, C. Domingo, A. Roig, *Preparation and study of naproxen in silica and lipid/polymer hybrid composites,* RSC Advances, 4 (2014) 7084-7093.

196. Y. Kawabata, K. Wada, M. Nakatani, S. Yamada, S. Onoue, *Formulation design for poorly water-soluble drugs based on biopharmaceutics classification system: Basic approaches and practical applications*, International Journal of Pharmaceutics, 420 (2011) 1-10.

197. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/naproxen#section=Solubility, *Specyfikacja produktu Naproxen (dostęp 27.02.18).*

198. A. Tabak, N. Yilmaz, E. Eren, B. Caglar, B. Afsin, A. Sarihan, *Structural analysis of naproxen-intercalated bentonite (Unye),* Chemical Engineering Journal, 174 (2011) 281-288.

199. P. Krasucka, A. Kierys, J. Goworek, *Effect of condensing tetraethoxysilane on desorption of organic compound from porous polymer,* Adsorption Science and Technology, 35 (2017) 490-498.

200. M. Roberts, *The influence of alcohol on drug release from modified release oral dosage forms,* Journal of Pharmacy and Pharmacology, 59 (2007) 75-76.

201. S. Radin, S. Falaize, M.H. Lee, P. Ducheyne, *In vitro bioactivity and degradation behavior of silica xerogels intended as controlled release materials,* Biomaterials, 23 (2002) 3113-3122.